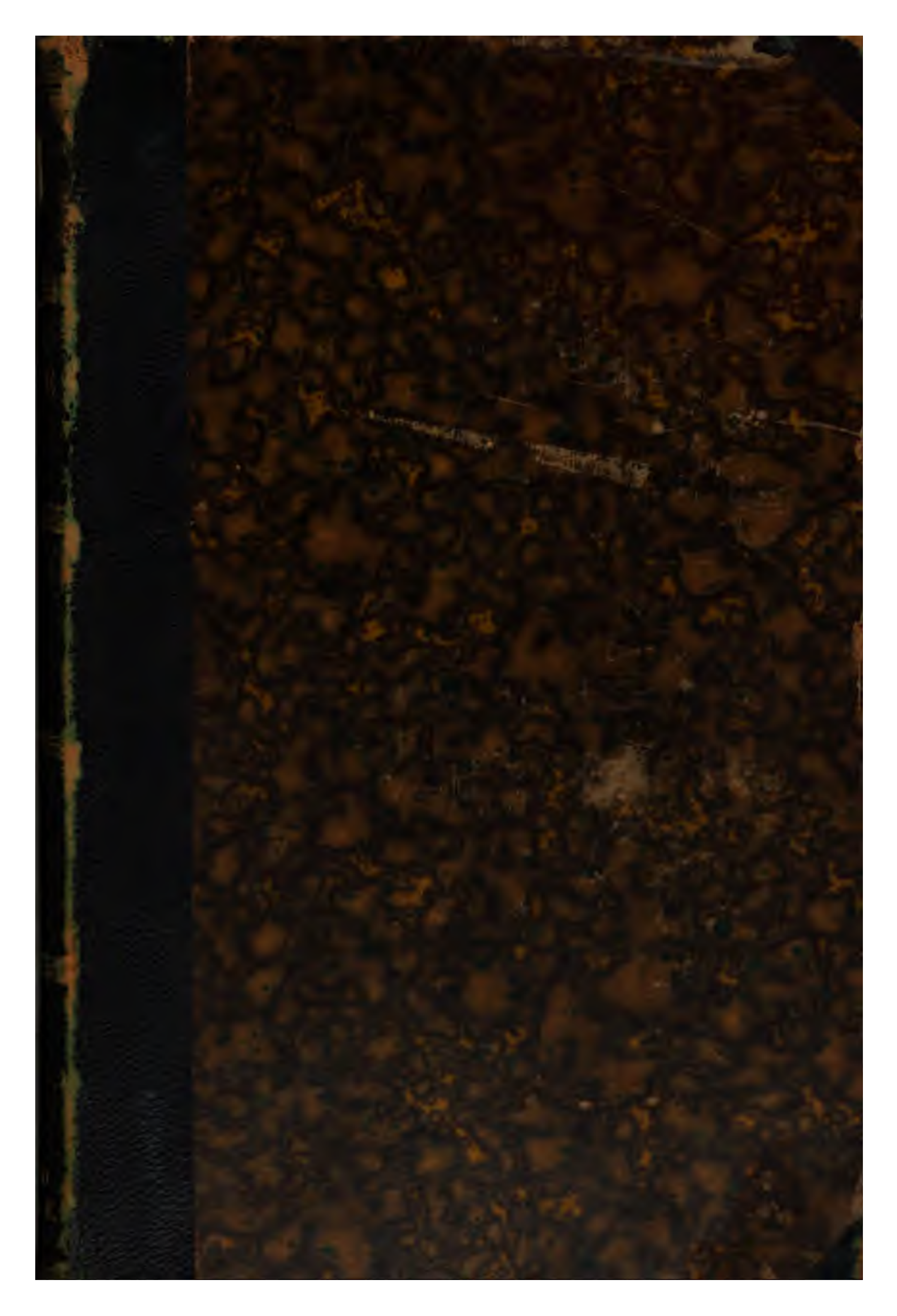
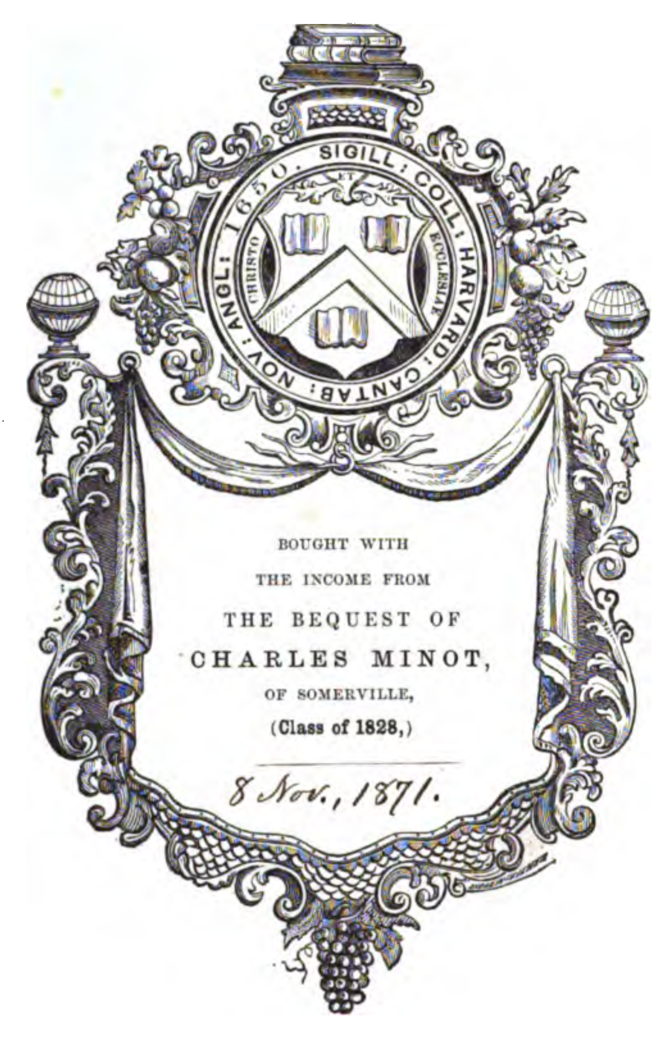
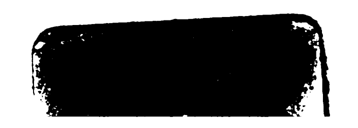



SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO
ET
ECCLESIAE





DIE

CHEMIE DER JETZTZEIT

VOM

STANDPUNKTE DER ELECTROCHEMISCHEN AUFFASSUNG

AUS BERZELIUS LEHRE ENTWICKELT

VON

C. W. BLOMSTRAND,

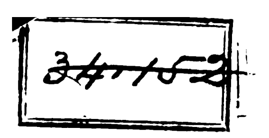
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LUND.

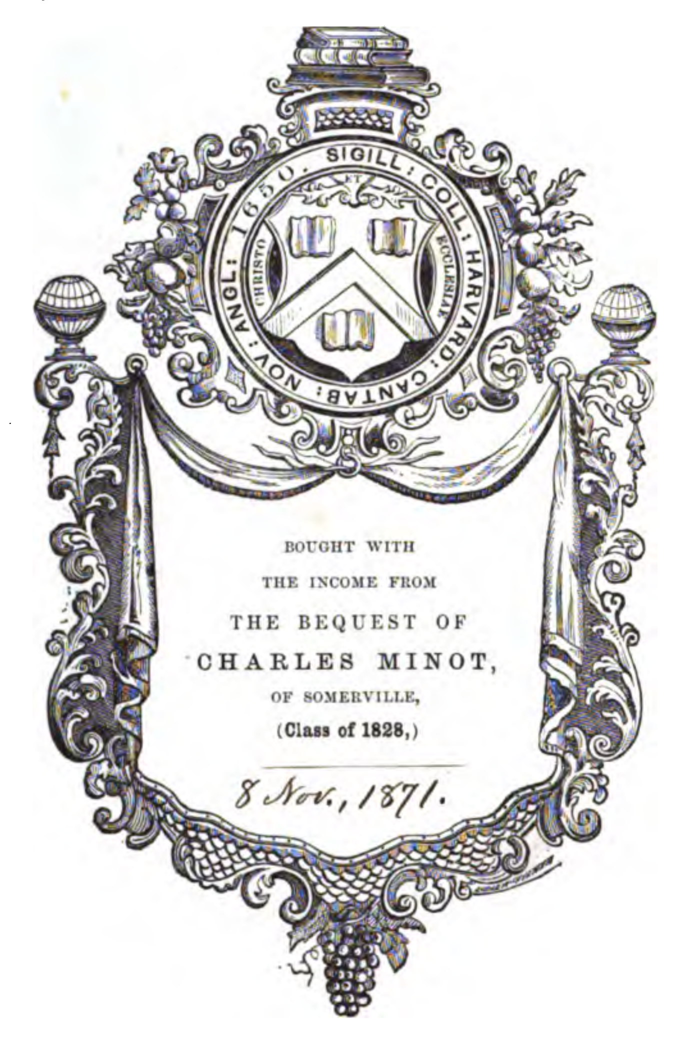
HEIDELBERG.

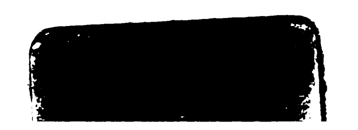
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

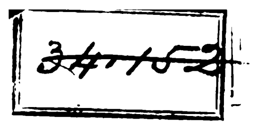
FÜR SCHWEDEN UND NORWEGEN: C. W. K. GLEERUP'S BUCHHANDLUNG IN LUND.

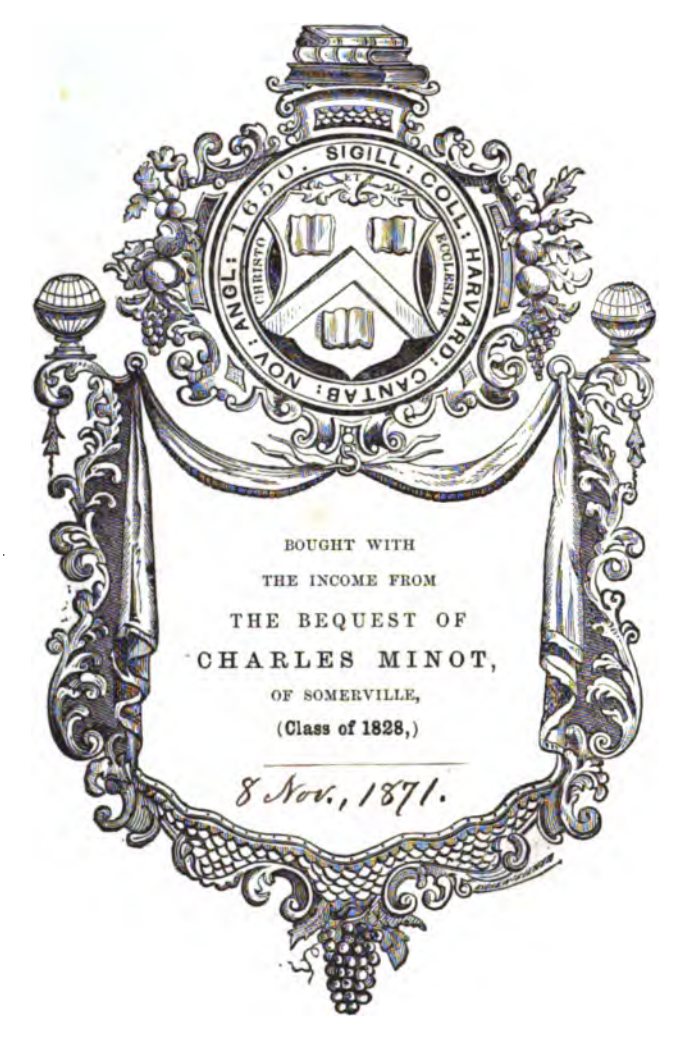
1869.

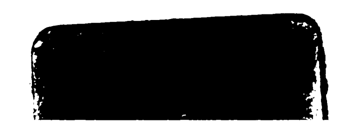



SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO ET ECCLESIÆ
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
CHARLES MINOT,
OF SOMERVILLE,
(Class of 1828,)
8 Nov., 1871.






SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
CHARLES MINOT,
OF SOMERVILLE,
(Class of 1828,)
8 Nov., 1871.



DIE

CHEMIE DER JETZTZEIT

VOM

STANDPUNKTE DER ELECTROCHEMISCHEN AUFFASSUNG

AUS BERZELIUS LEHRE ENTWICKELT

VON

Christian Wilhelm

C. W. BLOMSTRAND,

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LUND.



HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

FÜR SCHWEDEN UND NORWEGEN: C. W. K. GLEERUP'S SORTIMENT IN LUND.

1869.

Vorwort.

In einer Zeit, wo jeder Tag neue Lehrbücher der modernen Chemie bringt, könnte eine Arbeit, wie die vorliegende, von vornherein überflüssig erscheinen. Dennoch habe ich geglaubt, eine Lücke in der chemischen Literatur auszufüllen, indem ich den übrigens so vielfach behandelten Gegenstand vom electrochemischen Standpunkte aus in Angriff nahm und mir die Aufgabe stellte, nicht so sehr die neueren Ansichten darzulegen, als vielmehr den innigen Zusammenhang des Neuen mit dem Alten, der Chemie der Gegenwart mit der längst verlassenen Chemie von Berzelius nachzuweisen und schrittweise zu verfolgen. Bei der allgemeinen Verbreitung der typischen Anschauungsweise kennen die meisten Chemiker die allmähliche Umwandlung der Typentheorie in die atomistische Theorie, aber wenige von ihnen möchten sich die Mühe gegeben haben, zu untersuchen, was die Wissenschaft unserer Tage Berzelius Lehre verdankt. Wenige erkennen, dass fast ausschliesslich Berzelius Lehren die festen Grundstützen bilden, auf welchen das jetzige System beruht.

Als ich vor 5 Jahren zum ersten Male nach Antritt meines Lehramtes Vorträge über organische Chemie halten sollte, war die Kluft noch vorhanden, welche eine Zeit lang die beiden Gebiete der Chemie zu trennen schien. Um den Lernenden ihre Aufgabe zu erleichtern, musste ich zunächst diese Kluft zu beseitigen suchen, indem ich die allgemeinen theoretischen Fragen eingehend erörterte

und das wahre Verhältniss zwischen der typischen Anschauungsweise und den in Schweden herrschenden älteren Ansichten darzulegen suchte. Der Versuch nahm eine Ausdehnung an, welche mich veranlasste, meine Auffassung des Gegenstandes unter dem Titel: „Om de organiska kropparnes Constitution," Lund 1864, zum Druck zu befördern.

Beim aufmerksamen Beachten der während der letzten Jahrzehende ausgekämpften Meinungsstreitigkeiten konnte mir die Bemerkung nicht entgehen, dass die Chemiker der entgegengesetzten Richtungen, aller Verschiedenheit ungeachtet, beiderseits demselben Ziele zustrebten, nämlich der vollständigeren Erkenntniss der Sättigungscapacität der Grundstoffe. Ich erkannte, dass allein in diesem Begriffe und in seiner ausgedehnten Anwendung auf die Erklärung der Verbindungserscheinungen das eigentlich Neue eingeschlossen lag, was in gewissen Theilen zu einer Veränderung oder vielmehr zu einer Erweiterung von Berzelius Anschauungsweise nöthigte.

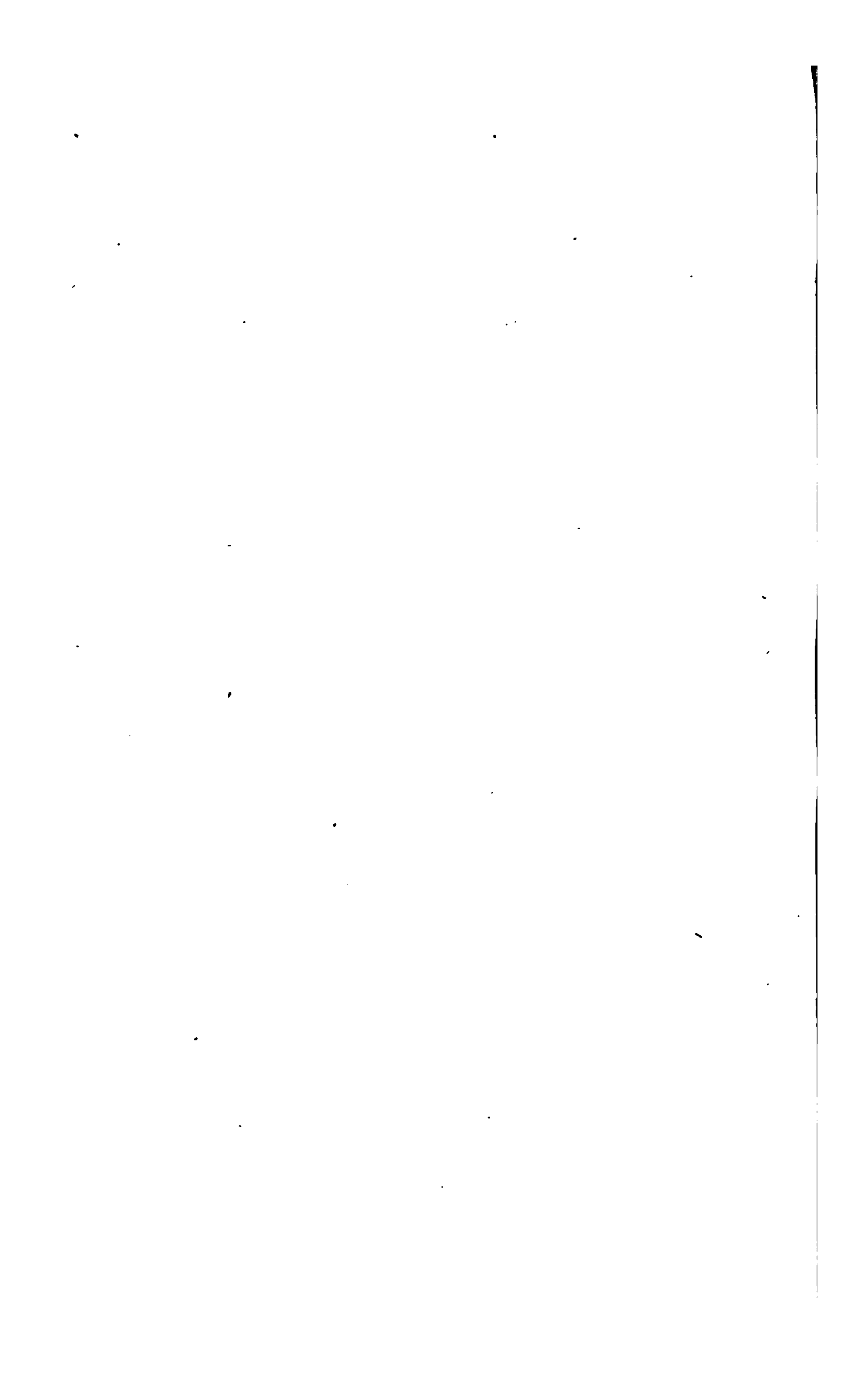
Es wurde demnach nicht meine Aufgabe, Berzelius Theorie um jeden Preis zu vertheidigen, sondern ich musste versuchen, sie mit steter Berücksichtigung des Entwicklungsgesetzes in einzelnen Theilen aufzuklären und weiter zu führen. Aber nur um so schlagender trat bei solcher Auffassung das Wahre in seiner allgemeinen Auffassungsweise, um so augenfälliger das fest Begründete seiner leitenden Principien hervor.

Das eigentlich Bezeichnende für Berzelius Auffassung war die Annahme von Atomen, als den letzten Trägern der Eigenschaften der Materie. Diese Grundstütze seines ganzen Lehrgebäudes war nach und nach in seiner eigenen Schule nahezu in Vergessenheit gerathen oder wenigstens ganz bei Seite geschoben. Auch für die Typentheorie Gerhardt's lagen die Atome im Nebel der Aequivalente dem Blicke verhüllt, wenn auch einige der Grundstoffe, und zwar die vorzüglich wichtigen, veränderte Relationszahlen erhalten hatten, welche mit Berzelius Atomzahlen genau zusammenfielen. Erst durch die volle Erkenntniss von der wahren Bedeutung der Gesetzmässigkeit der multiplen Proportionen gelangte man wieder

zur vollen Würdigung des Atombegriffes. Aus dem Studium der quantitativen Beziehungen der Elementarstoffe entwickelte sich die neuere Atomtheorie, wie einst die Entdeckung dieser multiplen Proportionen der Annahme von Atomen den ersten Anstoss gab.

Der ungemein grosse Erfolg dieser an sich so einfachen Beobachtung, dass die Frage über die Aequivalenz oder das an und für sich gegebene Gesetz der Sättigung viel weiter ausgedehnt werden kann und muss, als zum Vergleich der möglichst einfachen Verbindungswerthe der Grundstoffe mit demjenigen der angenommenen Einheit, nahm bei der Mehrzahl der Chemiker der neueren Richtung so ausschliesslich die Aufmerksamkeit in Anspruch, dass von einem besonderen Einflusse der Qualität der Materie kaum mehr die Rede war. Diejenigen Eigenschaften der Atome, welche sich nicht in bestimmten Zahlen ausdrücken lassen, fand man jetzt, noch mehr als früher, bedeutungslos; in der ganzen electrochemischen Theorie sah man nur eine veraltete Hypothese, die schon lange ihre Rolle ausgespielt hatte.

Auch ohne Rücksicht auf die Ansichten von Berzelius, die mir von Anfang an als Leitstern gedient hatten, musste ich eine Theorie der Atome ungenügend finden, welche ihre Aufgabe, die gesammten chemischen Erscheinungen aus der Natur der Atome zu erklären, dermaassen einseitig auffasst, dass für qualitative Begriffe von so ausnehmender Wichtigkeit, wie die der Säuren und Basen, der Radicale, der gepaarten Körper, von vornherein kein Raum gelassen wird. Ich konnte in der erweiterten Kenntniss der quantitativen Verbindungsgesetze keinen Grund sehen, die von Alters her mit zwingender Nothwendigkeit berücksichtigten qualitativen Verschiedenheiten zu vernachlässigen. Die Zweiatomigkeit des Sauerstoffs gab mir nicht den entferntesten Anlass, den besonderen electrochemischen Charakter dieses in so vielen Hinsicht maassgebenden Elementes unbeachtet zu lassen. Im Gegentheil war mir die vollere Einsicht von der Wirkungsart der Atome, ihrer relativen Zahl und Menge nach, nur ein Grund mehr, auf den Einfluss ihres gegensätzlichen Verhaltens in qualitativer Hinsicht genau Acht zu geben. Ich musste zu der Ueberzeugung gelangen, dass die beiden Seiten der



DIE
CHEMIE DER JETZTZEIT

VOM

STANDPUNKTE DER ELECTROCHEMISCHEN AUFFASSUNG

AUS BERZELIUS LEHRE ENTWICKELT

VON

Christian Wilhelm

C. W. BLOMSTRAND,

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LUND.



HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

FÜR SCHWEDEN UND NORWEGEN: C. W. K. GLEERUP'S SORTIMENT IN LUND.

1869.

Stand gewesen war, die Schlussfolgerungen aus den gegebenen Voraussetzungen vollständig zu ziehen oder, mit anderen Worten, ein Gebäude aufzuführen, das sich dem gegebenen Grunde hinreichend genau anpasste.

Ich brauchte mir also nur die vollere Erkenntniss des Sättigungsbegriffes zu Nutz zu machen, um den einzigen Fehler in Berzelius Auffassung zu verbessern und damit auch die vollständig rationelle Chemie der Gegenwart in einfachster Weise daraus herzuleiten.

Es lag mir also die ganze neuere Atomtheorie, wenn auch nur als Skizze vor, insoweit eine solche bei der blossen Annahme von Atomen mit gewissen vorausbestimmten Verbindungswerthen sich ergeben konnte. Ich musste aber, um die Bedeutung dieser atomistischen Auffassung in ihrem ganzen Umfange auszumitteln, nicht nur den erst in unserer Zeit völlig erkannten Sättigungsbegriff eingehender in Betracht ziehen, sondern auch die verschiedenen leitenden Principien von Berzelius Auffassung in Betreff der allgemeinen Eigenschaften der Atome ernsthafter, als es jetzt gewöhnlich geschieht, auf ihre Stichhaltigkeit prüfen. Ich hatte also in den folgenden Abschnitten meiner Darstellung die Theorie von Berzelius mit der Typentheorie Gerhardt's zu vergleichen, den Begriff der Sättigungscapacität mit Berücksichtigung auf seine geschichtliche Entwickelung und die verschiedene Auffassung desselben genauer zu fixiren, und endlich den electrochemischen Gegensatz, dem, abgesehen von der Frage über die Aequivalenz, sämmtliche Berzelius'schen Principien sich von selbst unterordnen, in seiner vollen, durchgreifenden Bedeutung hervorzuheben.

In Bezug auf die geschichtlichen Bemerkungen rücksichtlich der Entwickelung des Sättigungsbegriffes darf man nicht erwarten, dass ich sämmtliche Entdeckungen, welche zur immer vollständigeren Erkenntniss des Begriffes geführt haben, oder die ganze Zahl von Chemikern, welche mehr oder weniger zur Lösung des grossen Problemes beigetragen, besonders nenne. Eine vollständiger ausgeführte Geschichte des Sättigungsbegriffes unserer Zeit zu geben, hiesse die Geschichte der ganzen Wissenschaft während der letzten

Jahrzehende schreiben, was mir nicht hat einfallen können. Ich musste die wichtigsten geschichtlichen Momente hervorheben, um die verschiedenen Ansichten des Begriffs darlegen zu können; die Geschichte war mir eine unumgängliche Beihülfe bei dem Versuche, die wahre Bedeutung des Begriffes auseinanderzusetzen, nicht meine Aufgabe an und für sich.

Als diese wichtigsten geschichtlichen Momente habe ich einerseits die Entdeckungen, welche zu der erweiterten Gerhardt'schen Typentheorie führten, die bekannten Entdeckungen von Wurtz, Hofmann, Williamson, andererseits diejenigen von Frankland und die Kohlensäuretheorie Kolbe's vor anderen erwähnen müssen. Dass ich auf die letztere ein ganz besonderes Gewicht lege, ist leicht erklärlich. Nach Erkennung der Verbindungsgesetze des Kohlenstoffs war an ein Uebersehen der allgemeinen Bedeutung der Sättigungscapacität nicht mehr zu denken, es war die Möglichkeit und zu gleicher Zeit die Nothwendigkeit nachgewiesen, die Zusammensetzung der Verbindungen überhaupt auf die Natur der Elementaratome selbst zurückzuführen. Die Kohlensäuretheorie Kolbe's stand nicht vereinzelt da, wie die zum Theil noch älteren Typen der Typentheorie. Sie betraf sämmtliche Verbindungsformen anderer Elemente, des Schwefels, des Stickstoffs, des Arsens u. s. w. ebensowohl, wie diejenigen des Kohlenstoffs, kurz, sie fusste auf der zuerst von Frankland angegebenen wahren Auffassung des Sättigungsgesetzes. Sie war endlich mit schnurgerader Consequenz aus Berzelius Paarungstheorie hervorgegangen und konnte sich deshalb Schritt für Schritt entwickeln, ohne an und für sich in irgend einer Weise den electrochemischen Grundsätzen zu widersprechen. Sie hat den entscheidenden Nachweis geliefert, dass die wahre Bedeutung der Sättigungsgesetze der Grundstoffe, der Stolz und die Ehre der Chemie unseres Zeitalters, jetzt fast ebenso vollständig erkannt worden wäre, auch wenn Gerhardt niemals auf der Volumformel des Wassers seine Typentheorie aufgebaut hätte. Ich habe zeigen müssen, dass die Anhänger dieser letzteren Auffassungsweise keine Berechtigung haben, bei der Auseinandersetzung von der Entwickelungsgeschichte der neueren Wissenschaft, wie es nur zu oft

geschieht, die Wirksamkeit Kolbe's und seiner Schüler, insoweit es sich nicht um blosse Einzelheiten handelt, fast ganz unberücksichtigt zu lassen. Ich habe zeigen müssen, dass, gleichwie Kolbe's Theorie, um ihrem Zwecke vollständig zu entsprechen, sich den von Anfang an gegebenen Vorzug der Typentheorie früher oder später aneignen muss, so auch die Typentheorie ihrerseits sich erst dann auf die Höhe der neueren Wissenschaft erheben kann, wenn sie die leitenden Grundsätze Kolbe's und Frankland's in sich aufnimmt oder, mit anderen Worten, den Begriff der Sättigung aus der lähmenden Beschränkung der specifisch typischen Auffassung befreit und zu seiner ursprünglichen, den nackten Thatsachen entnommenen Einfachheit wieder hergestellt hat.

Der Sättigungsbegriff wird also aufgefasst entweder als gleichbedeutend mit Gerhardt's Typen in neuer rationeller Form, oder als das alte, besser als vormals verstandene Gesetz der multiplen Proportionen. Um diesen wesentlichen Unterschied hervorzuheben, habe ich in Bezug auf die neuere Chemie die Ansichten Kolbe's und andererseits die Kekulé's in den Vordergrund gestellt. Jene entsprachen am nächsten der älteren Auffassung, deren Vorzüge nachzuweisen ich mir zur Aufgabe gestellt hatte, diese dienten mir als Ausdruck der modern typischen Auffassung, wie solche sich gestalten muss, wenn dem neugewonnenen Begriffe der Sättigungscapacität keine andere Berechtigung zuerkannt wird, als es die soweit wie möglich unverletzten ursprünglich typischen Principien erlauben.

Ich habe deshalb, um meine Hauptaufgabe nicht aus dem Auge zu verlieren, mehrere an sich ganz wichtige Momente der Entwickelung des Sättigungsbegriffes entweder ganz unberührt gelassen, wo sie mit dem allgemeinen Gange meiner Beweisführung in keinem näheren Zusammenhange standen, oder wenigstens nur vorübergehend erwähnt. So die wichtigen Ergebnisse der Untersuchungen von H. Kopp in Bezug auf die physikalisch-chemischen Verhältnisse, die Einzelheiten der Auffassung z. B. von H. L. Buff, Wurtz, Buttlerow, Erlenmeyer und anderen Chemikern, welche

sich um die Entwickelung der theoretischen Anschauungsweise besondere Verdienste erworben haben.*)

Bei dieser Auffassung des Gegenstandes habe ich auch kein erhebliches Gewicht darauf legen können, ob wir diesem oder jenem Chemiker vor anderen die erste Aufstellung des Begriffes verdanken. Es handelt sich nicht um das Einführen eines neuen, früher unbekannten Begriffes, nur um das vollständigere Erkennen eines von Alters her bekannten, oder, mit anderen Worten, nur um das klarere Sehen des schon früher von jedem Chemiker Gesehenen. Es verhielt sich mit der Entdeckung des Sättigungsbegriffes fast genau so, wie mit der ersten Aufstellung des Paarungsbegriffes, oder es handelte sich, wie sich Berzelius rücksichtlich desselben ausdrückte, „um eine Idee, welche, wenn die Wissenschaft dazu reif genug ist, sich einer grösseren Zahl von Naturforschern gleichzeitig aufdrängen muss, weil sie nothwendig Allen in die Augen fällt.“ Es zeigt sich auch darin eine gewisse Aehnlichkeit mit der Entwickelungsgeschichte des Paarungsbegriffes, dass ein bestimmter Name, und damit auch eine schärfere, wenn auch zum Theil noch wesentlich fehlerhafte Fixirung des Begriffes zuerst seitens der Typentheorie gegeben, aber die ebenso einfache wie durchgreifende Bedeutung des Begriffes viel früher in der electrochemischen Schule erkannt wurde.**)

---

*) Auch wo in Bezug auf andere theoretisch wichtige Gegenstände geschichtliche Bemerkungen vorkommen, habe ich keineswegs Vollständigkeit zu erreichen gesucht, sondern nur das für meine besonderen Zwecke Wichtige hervorgehoben. So habe ich z. B. bei Entdeckung der einfachen Volumverhältnisse nur Gay-Lussac erwähnt, bei der Frage über die Typentheorieen nur auf diejenige von Gerhardt Rücksicht genommen, ohne deshalb in irgend einer Weise die Bedeutung der älteren Theorieen von Dumas und Laurent zu verkennen.

**) Die Prioritätsfragen haben mich überhaupt sehr wenig beschäftigt und sind nur in solchen Fällen berührt, wo Lehrsätze übersehen waren, die mit der älteren Auffassung nothwendig zusammenhingen. Weil es sich für mich nur um die richtige Auffassung an und für sich handelte, kann es sein, dass ich z. B. eine gewisse Formulirungsweise angeführt habe, ohne besonders zu bemerken, ob dieser oder jener Chemiker zuerst die fragliche Formel in Anwendung gebracht oder in derselben Weise gedeutet habe. Beabsichtigt sind derartige Versäumnisse nicht, aber die chemische Literatur ist reich

Weil nie davon die Rede sein konnte, einfach meine eigene Auffassung darzulegen und zwar besonders in Bezug auf den Begriff der Sättigungscapacität, über den fast so viele Meinungen ausgesprochen worden sind, wie es theoretisirende Chemiker giebt, so habe ich nicht vermeiden können, den Gegenstand durchgängig kritisch zu behandeln. Um meine Auffassung dieses so vorzüglich wichtigen Begriffes zu begründen, musste ich die Bedenklichkeiten, die mich geraume Zeit von dem ganzen Vorhaben abgehalten hatten, fallen lassen, und sogar gegen die Auctorität der ersten Chemiker unserer Zeit meine Gründe zu entwickeln suchen. Ich hoffe, man wird zugeben, ich habe immer aus Ueberzeugung gesprochen und wenigstens absichtlich nie das letzte Ziel jedes wissenschaftlichen Strebens ausser Acht gelassen, das ernsthafte Suchen nach Wahrheit.

In dem letzten Abschnitt meiner Darstellung, bei der Frage von dem electrochemischen Gegensatze habe ich mich freier bewegen können. Ich befand mich auf einem wenig angebauten Boden. Es gab viel seltener einen besonderen Anlass, die von mir gehegten Meinungen gegen die Ansichten Anderer zu vertheidigen. Es handelte sich überhaupt nur um den Versuch, aus einigen einfachen Vordersätzen die von selbst sich ergebenden Consequenzen zu ziehen und auf verschiedenen Gebieten der Wissenschaft die Haltbarkeit dieser electrochemischen Grundsätze zu prüfen. Man wird finden, dass ich einen Versuch gemacht habe, die wahre Bedeutung der alten Begriffe: Säuren und Basen, Radicale und Paarung,*) zu ermitteln und den innigen Zu-

---

und es kann vorgekommen sein, dass ich, um einen allgemeinen Satz zu beweisen, erläuternde Beispiele angeführt habe, ohne besonders zu erwähnen, ob die darin ausgesprochenen Gedanken schon vorher einem Anderen angehört haben.

*) Ich würde mich keinen Augenblick bedenken, die neuere Chemie als die Chemie der Radicale, zum Unterschied von der älteren als der Chemie der Verbindungen der Radicale, zu bezeichnen. In der volleren Erkenntniss der von Berzelius so hoch geschätzten, aber doch nur theilweise verstandenen Radical- und Paarungsbegriffe liegt der ganze Fortschritt, welcher durch die Errungenschaften der neueren Forschung ermöglicht worden ist, so gut wie vollständig eingeschlossen. Die Arbeiten von Gerhardt, Wurtz, Kolbe waren vor Allem deshalb so erfolgreich für die ganze Wissenschaft, weil sie zur Aufklärung dieser Begriffe so wesentlich beigetragen haben.

sammenhang dieser qualitativen Begriffe mit dem neuerworbenen oder besser als vormals verstandenen quantitativen Begriffe nachzuweisen. Zur künftigen Beurtheilung dieses Versuches will ich nur bemerken, dass ich mir keine andere Aufgabe gestellt habe, als auf dem von Berzelius gegebenen Grunde weiter fortzubauen, überhaupt also nicht etwas Neues zu geben, sondern nur die Berechtigung des Alten zu beweisen suchte. Man wird vielleicht zugeben, dass ich nicht der Phantasie zu Gunsten eine Theorie aufgestellt habe, um die Bedeutung der Thatsachen auf einen etwas engeren Raum zu beschränken, sondern dass ich nur darauf habe hinweisen wollen, dass wir zur Erklärung der Thatsachen, sei es in der von mir vorgeschlagenen oder in einer anderen Weise, auch auf die qualitativen Eigenschaften der Atome Rücksicht nehmen müssen.

Ich möchte endlich nicht unerwähnt lassen, dass ich schon während des Sommers 1867 die ersten Abschnitte des vorliegenden Werkes niedergeschrieben hatte, und nach einer Reise ins Ausland während des Winters 1867 auf 1868 meine lange gehegten Ansichten über die electrochemischen Verhältnisse, wie sie hier vorliegen, zusammenfasste. Es war also mit Ende Januar dieses Jahres die ganze Arbeit im Manuscript fertig. Der Druck begann Ende Mai, was natürlich zur Folge haben musste, dass bei der hastigen Entwickelung unserer Wissenschaft vieles während der Zeit theoretisch oder experimental Wichtige bekannt wurde, was mit den von mir berührten Fragen nahe zusammenhing und daher nicht unberücksichtigt bleiben durfte. Ich habe deshalb hier und dort durch „Nachschriften" den Zusammenhang der Darstellung unterbrochen, auch einige Bemerkungen in Bezug auf früher Versäumtes am Schluss des Werkes nachgetragen. Einige wenige sinnentstellende Fehler sind im Druckfehlerverzeichniss verbessert.

Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, meinem Freunde Dr. Karl Kraut in Hannover, welcher nicht nur zum grössten Theil das lästige Correcturlesen ausgeführt und in Bezug auf die sprachliche Behandlung das ganze Manuscript der nicht zu vermeiden-

den Correction unterworfen hat, sondern auch die Unterhandlungen mit dem Verleger (dem ich wegen der hübschen Ausstattung des Buches besonders verbunden bin) ausschliesslich auf sich genommen und übrigens in vielerlei Hinsicht seinen freundlichen Dienst mir nie untersagt hat, hiermit öffentlich meinen innigsten Dank auszusprechen.

Lund im November 1868.

C. W. Blomstrand.

Inhalt.

Zweiter Abschnitt.

Die Typentheorie.

Vergleich zwischen Berzelius und Gerhardt's Theorieen.

Dritter Abschnitt.

Die Sättigungscapacität der Grundstoffe.

Vierter Abschnitt.

Der electrochemische Gegensatz.

Rückblick und Resultate.

Druckfehler und Ergänzungen.

Seite	Zeile				
48	17	von	unten	statt:	$5NH^3.Co$ *lies:* $6NH^3.Co$.
53	11	„	oben	„	ein 3- und ein 5-atomiges *lies:* ein 1- und ein 3-atomiges.
68	11	„	„	nach:	topographische Lagerung der Atome *lies:* Vgl. z. B. Erlenmeyer: Zeitschrift für Chemie V, 568.
74	10	„	unten	statt:	Voraussetzungen und *lies:* Voraussetzungen viel weiter und.
82	3	„	„	„	vor allen *lies:* vor Allem.
87	In der Note			„	des gestrichenen Zeichens Ȼ für Kohlenstoff *lies:* das nicht gestrichene C.
„	2	von	unten	„	$Ȼ^3H^5.\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl^2}{O}$ *lies:* $C^6H^5.\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl^2}{O}$
90	12	„	„	„	den atomistischen Bau *lies:* die wirkliche Constitution.
102	13	„	oben	„	Sauerstoff, Wasserstoff und Fluor *lies:* Sauerstoff und Wasserstoff.
103	2	„	unten	„	Eisen *lies:* Eisen Fe.
109	20	„	oben	„	eine Menge organischer Stoffe auf künstlichem Wege dargestellt *lies:* für eine Menge organischer Stoffe die künstliche Darstellung ermöglicht.
112	21	„	„	„	$HO,C^2O^2.O^2$ *lies:* $2HO,C^2O^2.O^2$.
113	7	„	unten	„	passt *lies:* passte.
117	11	„	oben	„	Chloriden *lies:* Chloriden u. s. f.
136	12	„	unten	„	aus welchem *lies:* aus welchen.
153	8	„	„	„	waren es die *lies:* waren es auch die.

Seite	Zeile			
171	12	von oben	statt:	$K.O.CrO^2.O.CrO^2.O.H$ *lies:* $K.O.CrO^2.O.CrO^2.O.K$
204	19	„ „	„	$CH^3.J$ *lies:* $CH^3.J$
209	13	„ unten	„	je entschiedener *lies:* je weniger entschieden.
275	9	„ „	„	$C^6H^5.NOO$ *lies:* $C^6H^5.NO$
287				In der letzten Formel hat sich ein Fehler eingeschlichen. Es fehlt 1 At. N. Da man nicht annehmen darf, dass das sich entwickelnde Gas Stickoxydul N^2O ist, so könnte möglicherweise neben Stickoxyd auch freier Stickstoff auftreten.
288	13	von unten:		In der Reactionsformel für die Entstehung des kohlensauren Salzes ist zur linken Seite des Gleichheitszeichens 1 At. Wasser $H.O.H$ weggefallen.
292	9	„ „	statt:	dieses basische Salz *lies:* das Salz.
„	12	„ oben	„	also zunächst *lies:* also.
315	5	„ „	„	Fe = 128 *lies:* Fe = 112.
355	12	„ unten	„	dreiatomig *lies:* zweiatomig.
367	10	„ unten	„	des Chloräthylens *lies:* des Chlormethyls.
396	12	„ oben	nach:	markirt hervortritt *lies:* vergl. z. B. die Sebacylsäure.
396	8	„ unten	statt:	Man würde sich hier *lies:* Man würde sich nicht nur.

Einleitung.

Die chemische Theorie unserer Tage, wie verschieden sie auch in einzelnen Punkten aufgefasst wird, ist vor allem eine Atomtheorie.

Die Annahme von Atomen, nicht nur dem Gewichte nach, sondern, wo es sich um wirklich gasförmige Körper handelt, auch volumetrisch bestimmbar, ist einerseits die feste Grundlage, auf welcher die Theorie ruht.

Andererseits hat man bei den Versuchen, die chemischen Verbindungsphänomene zu erklären, endlich die Nothwendigkeit eingesehen, auf die Elementaratome selbst zurückzugehen. Während man schon frühzeitig bei gewissen, durch kräftige Verwandtschaften ausgezeichneten, zusammengesetzten Körpern (den Säuren und Basen) von einer im voraus bestimmten Sättigungscapacität redete, war es einer viel späteren Zeit vorbehalten, zu vollem Verständniss der Bedeutung desselben chemischen Begriffes in Bezug auf die einfachen Atome selbst zu gelangen. Bei der Feststellung dieses wenigstens hinsichtlich des grösseren Bereiches seiner Anwendung ganz neuen chemischen Begriffes, mag man denselben einfach als Sättigungscapacität oder Aequivalenz der Grundstoffe, als Atomigkeit, Atomicität oder Atomwerth bezeichnen, scheint man endlich den richtigen Weg eingeschlagen zu haben, um die wunderbar einfachen Verbindungsgesetze der Materie, soweit sie der Forschung zugänglich sind, ausfindig zu machen.

Soweit nur von den Atomen als solchen, und vom Volumen als ihrem bestimmenden Maass die Rede ist, befand sich die Atomtheorie von Berzelius beinahe auf ganz derselben Linie, wie die jetzt allgemein geltende. Dagegen war Berzelius Theorie noch lückenhaft und unentwickelt in Bezug auf die Atomigkeit. In der Geschichte der Atomgewichte glänzt Berzelius Name mit unauslöschlicher Schrift. Er hatte sich die grosse Aufgabe gestellt, die relative Grösse der Atome zu bestimmen, die Lehre von den bestimmten Proportionen zu entwickeln und im Einzelnen durchzuführen, die besondere Relationszahl jedes einzelnen Elementes auf dem mühsamen Wege der Erfahrung festzustellen. Diese Arbeit war an sich gross genug, ein Menschenleben auszufüllen; in Bezug auf die innere Natur und die Verbindungsart der somit nachgewiesenen Atome musste nothwendig den Nachfolgern viel zu thun übrig bleiben. Die volle Bedeutung der verschiedenen Multipla, in denen man die Relationszahlen der Atome auftreten sah, konnte noch nicht eingesehen werden; es war noch eine Reihe glänzender Entdeckungen nothwendig, ehe man das scheinbar ganz Zufällige in den Verbindungsformen, z. B. des Eisens, des Schwefels, des Stickstoffs, um nicht des Kohlenstoffs zu gedenken, unter ein allgemeingültiges, einfaches Gesetz bringen konnte. Die einzelnen Thatsachen, aus denen das Gesetz hervorgehen sollte, fehlten noch, oder waren wenigstens in zu geringer Zahl vorhanden. Mit einem Worte, die Zeit war noch nicht da, um die durchgreifende Bedeutung einzusehen, welche man auch dieser Seite der Atomlehre zuerkennen musste. Aber das Fundament war gegeben, auf dem die Atomlehre in ihrer vollen Ausdehnung aufgebaut werden konnte; es brauchte nur das, was Berzelius dargeboten hatte, zur Klarheit zu gelangen.

Die neuere Atomtheorie ist nur eine consequente, durch die Macht vieler neu entdeckten Thatsachen mit Nothwendigkeit hervorgerufene Entwicklung von Berzelius Atomlehre.

Es kann weder den Anhängern der sogenannten Typentheorie, noch den Vertheidigern der älteren Auffassungsweise zum ausschliesslichen Verdienst angerechnet werden, dass diese Entwicklung von Berzelius Atomlehre schon jetzt vor sich gegangen ist. Was gewonnen wurde, verdanken wir dem Kampfe der beiden

Richtungen. Mit der Entdeckung der Substitutionserscheinungen glaubte man die ganze electrochemische Auffassung beseitigt zu haben; aber durch blosses Negiren erwuchs aus den neuen Erfahrungen keine Theorie. Erst dann gelangte man zu einer solchen, als man einige von Berzelius Hauptprincipien schärfer und bestimmter ins Auge fasste, so erstens das Volumgesetz, zweitens die zu Anfang fast ebenso heftig wie den electrochemischen Gegensatz befeindete Radicallehre. Was ausserdem die Typentheorie, sowie die neuere electrochemische Theorie Kolbe's, welche ihrerseits aus der Paarungstheorie von Berzelius hervorging, als besondere Merkmale kennzeichnet, fällt fast ohne Ausnahme in das Bereich des zu Berzelius Zeit ganz unbekannten Problems der Atomigkeit oder Sättigungscapacität der Grundstoffe. Indem die Kämpfer der entgegenstehenden Richtungen verschiedene Elemente in Bezug auf ihre Verbindungsfähigkeit studirten, indem man hier ausbaute und dem sich von selbst ergebenden Gesetz unterordnete, was dort ausser Acht gelassen war, gelangte man bei unablässigem Streite auf verschiedenen Wegen zu derselben Lösung desselben Problems. Auch hier, wie so oft, ist die Wahrheit aus dem Kampfe zwischen den streitenden Meinungen hervorgegangen.

Durch diese Bemerkungen habe ich meine eigene Auffassungsweise angedeutet. Ich sehe in der Theorie von Berzelius die Grundlage der gegenwärtigen Wissenschaft. Aber es hiesse die Bedeutung dieser Theorie verkennen, wenn ich sie desswegen ohne Veränderung so annehmen wollte, wie sie uns der Urheber einst darlegte. Es ist geradezu unmöglich, dass vor dreissig Jahren zur Erklärung der chemischen Erscheinungen eine Theorie aufgestellt werden konnte, welche auch unserer jetzigen erweiterten Erfahrung vollständig entspräche.

Aber bestände wirklich zwischen der s. g. Typentheorie und der alten electrochemischen Anschauungsweise das schroff gegensätzliche Verhältniss, von dem gewöhnlich gesprochen wird, so müsste sich die eine oder die andere, und zwar am wahrscheinlichsten die ältere Auffassung, auf falsche Principien stützen und somit auch früher oder später ganz bedeutungslos werden.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, nachzuweisen, dass ein solcher Gegensatz nicht existirt, dass die scheinbar unverträglichen Theorien, so weit sie wirklich vergleichbar, im innigsten Zusam-

menhange mit einander stehen, dass sie verschiedene Ausdrücke derselben Gedanken sind und sich gegenseitig aufs vollständigste ergänzen. Auch werde ich zeigen, dass das wirklich neue, ganz ausserhalb des Bereiches der älteren Auffassungsweise liegende Princip der Atomigkeit der Elemente in den rein electrochemischen Grundsätzen den bei weitem fruchtbarsten Boden zum erspriesslichen Gedeihen findet.

Wir haben also erstens der chemischen Theorie von Berzelius unsere ungetheilte Aufmerksamkeit zu widmen, und zwar nicht nur, wie sie einst fertig und abgeschlossen da stand, als der genügende Ausdruck für die damalige chemische Erfahrung, sondern auch, wie sie nach Aufnahme unserer jetzigen Erfahrungen in entwickelter und ausgebildeter Form hervortreten müsste. Es soll uns ferner obliegen, Berzelius Auffassung mit derjenigen der Typentheorie zu vergleichen. Nachdem wir auf diese Weise unseren eigenen Standpunkt hinreichend befestigt haben, wollen wir die beiden wichtigen Grundprincipien, welchen wir nach und nach die Erklärung der chemischen Erscheinungen fast ausschliesslich anvertrauen müssen, nämlich die Sättigungscapacität der Grundstoffe, welche als eine ganz neue Errungenschaft der älteren Theorie vollkommen fremd blieb, und die Lehre von dem electrochemischen Gegensatze, welche ihrerseits der Typentheorie als veraltet und unbrauchbar beinahe ebenso fremd geblieben ist, als Endziele unserer Darstellung in Betracht ziehen.

Erster Abschnitt.

Berzelius Theorie.

1. Berzelius Theorie war eine *Atomtheorie*, das heisst, zur Erklärung der chemischen Erscheinungen nahm er die Existenz von chemisch untheilbaren, materiellen Atomen an.

2. Bei Feststellung der Atomgewichte liess er nicht nur die Gewichtsverhältnisse, sondern so weit als möglich auch die Volumverhältnisse entscheiden. Seine Theorie war also auch eine *Volumatomtheorie*. Die Formel des Wassers wurde demnach H^2O, das Atomgewicht des Wasserstoffs wurde 6,25, wenn Sauerstoff $= 100$ als Einheit gesetzt wird.

3. Hiermit war den beiden Wasserstoffatomen im Wasser derselbe Verbindungswerth zuerkannt, wie dem einen, als Einheit des Vergleiches dienenden Sauerstoffatome. Aber nicht allein im Wasser, auch in allen anderen Verbindungen mussten zwei Wasserstoffatome einem Atom der Einheit entsprechen; sie wirkten als Einheit, indem sie in der Salzsäure die äquivalente Chlormenge, Cl^2, banden. Es musste also neben dem Wasserstoffatom, $H = 6,25$, wo das Verbindungsvermögen dieses Elementes in Frage kam, das Aequivalent H^2 unterschieden werden. Da aber alle Verbindungen des Wasserstoffs Doppelatome hielten, so bezeichnete man dieses Doppelatom oder Aequivalent als H; um anzudeuten, dass die beiden so wirkenden Atome ein untrennbares Ganze seien. Berzelius Theorie war also nebenbei auch eine *Aequivalenttheorie*.

Was hier über das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff gesagt ist, gilt natürlich auch für die übrigen Elemente. Ihre Aequivalente waren entweder wie bei der Einheit, dem Sauerstoff, dem Atome gleich und fielen mit demselben zusammen, wie

Schwefel, S, Kohle, C, Barium, Ba, oder sie entsprachen wie beim Wasserstoff zwei als untrennbares Doppelatom wirkenden Atomen. So beim Chlor, Cl, Brom, Br, Stickstoff, N, und Phosphor, P.

4. Aus der Voraussetzung von untheilbaren Atomen musste die Annahme folgen, dass die chemischen Verbindungen entstehen, indem sich zwei oder mehrere Atome an einander lagern. Berzelius sah es als die höchste Aufgabe der Wissenschaft an, sich von dieser Lagerung Rechenschaft zu geben, und machte einen sehr wesentlichen Unterschied zwischen den empirischen Formeln, welche über die Lagerung nichts aussagen, und den rationellen, welche die wahrscheinlichste Ansicht über den inneren Bau der Verbindung angeben sollen. Berzelius Theorie war also eine Theorie der Lagerung der Atome oder eine Theorie der rationellen Formeln, als des Ausdrucks für die innere Constitution.

5. Berzelius sah den wichtigsten Aufschluss über diese Lagerung der Atome in dem Nachweis, dass zusammengesetzte Körper das Verbindungsvermögen der Grundstoffe zeigen und somit als Vertreter derselben wirken können. In das letzte Jahr seines erfahrungsreichen Lebens fällt der Ausspruch: „Unsere rationelle Einsicht beschränkt sich darauf, dass wir eingesehen haben, dass zusammengesetzte Radicale existiren.“ (Lehrb. 5. Aufl. IV, 52.) Berzelius legte also einen ganz besonderen Werth auf diese, aus dem ganzen Complex ohne Bedenken abzuscheidenden Atomgruppen, welche wir zusammengesetzte Radicale nennen. Seine Theorie war eine wahre Radicaltheorie.

6. Um das Verbindungsbestreben der Atome zu erklären, musste eine Kraft angenommen werden, welche die materiellen Theilchen aneinanderzieht und zusammenbindet. Durch die Kenntniss der Säuren und Basen, deren Verwandtschaft zu einander um so grösser ist, je verschiedener ihre Eigenschaften sind, wurde man zu der Annahme geführt, dass Kräfte entgegengesetzter Natur die Verwandtschaftserscheinungen bedingen. Die somit polare Wirkungsart der verbindenden Kräfte und die vielen unverkennbaren Beziehungen zwischen Chemismus und Electricität gaben der Vorstellung Raum, dass eine besondere Aeusserung der electrischen Kraft die chemischen Verbindungen bedinge. Berzelius Theorie war also eine electrochemische Theorie.

7. In jeder Verbindung musste man demnach zwei entgegengesetzt wirkende Bestandtheile, einen positiven und einen negativen unterscheiden können, sei es dass von Verbindungen erster Ordnung, wie Kali, $\overset{+}{K}\overset{-}{O}$, oder von solchen zweiter Ordnung, wie schwefelsaures Kali, $\overset{+}{KO},\overset{-}{SO^3}$, die Rede war. Berzelius Theorie war desshalb entschieden dualistisch oder, wie man sich auch ausdrückt, eine Binärtheorie.

Um diese durchgehende Verschiedenheit in den Formeln ohne besondere Bezeichnung anzudeuten, schrieb Berzelius den positiven Theil einer Verbindung nach links, den negativen nach rechts.

8. Wie schon angedeutet, treten die electrochemischen Verhältnisse am deutlichsten bei den Säuren und Basen, sowie bei den durch ihre gegenseitige Neutralisation entstehenden Salzen hervor. Es mussten somit diese Klassen von Verbindungen in Berzelius System eine sehr hervorragende Stellung einnehmen, und die negativen Elemente, welche bei ihrer Entstehung wesentlich mitwirken, also die Amphide und Haloïde, als ganz besonders wichtig erscheinen. Man legte also bei der Beschreibung der Grundstoffe auf ihr Verhalten zu diesen ungemein verbindungsfähigen Elementen einen sehr hohen Werth, und charakterisirte einen Grundstoff vornehmlich durch die Beschreibung seiner basischen oder sauren Oxyde, seiner Haloïd- und Amphidsalze. Die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie wurden nur durch ihr Vermögen, mit diesen Elementen Säuren, Basen oder Salze zu bilden, als Vertreter der einfachen anorganischen Radicale erkannt. Berzelius Theorie kann desshalb als Theorie der Säuren, Basen und Salze, oder kürzer, als Theorie der Salze bezeichnet werden.

Der Unterschied von Haloïd- und Amphidverbindungen, z. B. zwischen KCl und $KO.SO^3$, soll hier nicht besprochen werden. Aber ich will hervorheben, dass Berzelius die bestimmte Ansicht hatte, bei Entstehung von Amphidverbindungen durch Vereinigung zweier Oxyde, z. B. von Kalk mit Schwefelsäure, trete eine neue, durch die Verbindung bedingte Ordnung der Atome ein, „die nicht dieselbe ist, wie die, welche im unverbundenen Zustande stattfand.“ (Lehrb. 5. Aufl. I, 457.) Berzelius nahm also eine Umlagerung der Atome an, ohne doch entscheiden zu können, in welcher Weise

dieselbe vor sich gehe. Es ist von Interesse, dass er am angegebenen Orte seines Lehrbuchs versucht, von der möglichst einfachen Art einer solchen Umlagerung sich und den Lesern eine bildliche Vorstellung zu machen.

9. Aber die Ansicht, dass in allen Verbindungen eine electrochemisch-binäre Vertheilung der Bestandtheile vorhanden sei, erwies sich bald als unzureichend. Sie genügte für die Betrachtung der Essigsäure, $C^4H^3O^3$, in welcher man nur eine normale Amphidverbindung zwischen dem Radicale C^4H^3 und 3 At. O zu sehen brauchte, den vielen anorganischen Säuren der Formel RO^3 entsprechend. Als man dagegen durch Behandlung von Indigo, Benzol und anderen Körpern mit Schwefelsäure Verbindungen erhielt, welche ungeachtet ihres organischen Bestandtheils noch die Eigenschaften starker Säuren zeigten, welche „sich mit Basen verbinden konnten, ohne dass sich der organische Bestandtheil bei der Sättigung abtrennte," da entstand der Begriff der gepaarten Verbindungen. Die Säuren wurden als gepaarte Säuren, der in ihnen enthaltene organische Antheil, einerlei von welcher Zusammensetzung, wurde als Paarling, die eigenthümliche Verbindungsform, welche bei diesen Körpern auftrat, wurde als Paarung bezeichnet.

Die organischen Verbindungen der Schwefelsäure, deren eigenthümliches Verhalten zum Begriffe der Paarung geführt hatte, boten noch den Vortheil dar, dass ihre Entstehung aus den einfacheren Bestandtheilen offen zu Tage lag. Es konnte nicht bezweifelt werden, dass in Mitscherlich's Benzidschwefelsäure entweder Schwefelsäure selbst oder ein Rest derselben als der chemisch wirksame Theil des neuen Ganzen enthalten war. Man schrieb das Kalisalz nach dem Ergebniss der Analyse $KO,C^{12}H^5S^2O^5$, und erkannte in der neuen Säure eine mit $C^{12}H^5$ gepaarte Unterschwefelsäure, S^2O^5, welche den rationellen Namen Benzidunterschwefelsäure*) erhielt. Man lernte aber bald auch auf anderen Gebieten der Wissenschaft Verbindungen kennen, die man als gepaart auffassen musste, und sah das Bereich der Verbindungsform mit jedem Tage sich erweitern. So führte Dumas Entdeckung der

*) Dass man zu Anfang $C^{12}H^5SO^2,SO^3$ schrieb und damit einen Theil des Schwefels und Sauerstoffs zum Paarling führte, beweist nur, dass man ungern die Schwefelsäure als solche aus den Augen verlor. Bei fortgesetztem Studium der Paarlinge liess man diese Auffassung fallen.

Trichloressigsäure, $HO,C^4Cl^3O^3$, in welcher Berzelius die Essigsäure als solche nicht länger erkennen wollte, mit Nothwendigkeit zur Aufstellung der Paarungsformel $HO,C\widehat{Cl^3.C}.O^3$ für die durch den zersetzenden Einfluss des Chlors entstandene Substanz. Die Trichloressigsäure wurde also eine mit Kohlensesquichlorid gepaarte Oxalsäure, CO^3. Als sich nun zeigte, dass der chlorhaltige Körper durch Wasserstoff zu Essigsäure reducirt werden könne und somit bewiesen war, dass die Essigsäure durch Einwirkung des Chlors nicht zerstört worden, sondern nur eine Substitution erlitten hatte, da gab es keinen andern Ausweg, als auch in der Essigsäure selbst eine gepaarte Verbindung von entsprechender Zusammensetzung zu sehen. Die empirische Formel $C^4H^3O^3$ musste also der rationellen Paarungsformel $CH^3.C.O^3$ weichen. Die organische Säure, über deren Entstehung aus ihren Bestandtheilen man nur wusste, dass sie sich durch Zersetzung von Holz in der Glühhitze, oder als Oxydations-, also ebenfalls Zersetzungsproduct des Weingeistes bilde, diese rein organische Säure war somit als Paarungsproduct der anorganischen Oxalsäure ein vollständiges Analogon der künstlich darstellbaren gepaarten Schwefelsäuren geworden. Die Bedeutung der Paarungserscheinungen hatte sich hierdurch um vieles gesteigert und es konnte als „wahrscheinlich“ ausgesprochen werden, „dass viele von den Säuren, welche zusammengesetzte Radicale enthalten und welche wir gegenwärtig als besondere und eigenthümliche Säuren betrachten, gepaarte Säuren sind“ (Lehrb. 5. Aufl. I, 460).

Andererseits hatte die Entdeckung der eigenthümlichen Platinbasen Berzelius zu der Ansicht geführt, dass die organischen Basen gepaarte Ammoniake seien, in welchen das Ammoniak dieselbe Rolle spiele, wie die Schwefelsäure in ihren durch Paarung entstehenden Derivaten. Die Bildung der gepaarten Schwefelsäuren durch directe Einwirkung der Schwefelsäure entsprach vollkommen der Entstehung der Platinbasen aus Platinchlorür und Ammoniak. In beiden Fällen entstand eine ungewöhnlich feste Verbindung, augenscheinlich verschieden von der gewöhnlichen electrochemischen Verbindungsart. Die Paarungserscheinungen spielten also nach Berzelius Auffassung eine sehr wichtige Rolle in der anorganischen sowohl wie in der organischen Chemie, seine Theorie war eine wahre Paarungstheorie.

10. Man scheint sich gewöhnlich vorzustellen, dass die Annahme einer Verbindung durch Paarung mit der electrochemischen Auffassung im Widerspruch stehe und dass Berzelius das von Gerhardt vorgeschlagene Wort Copulé nur desshalb seinem System anpasste, um die Schwächen seiner Auffassung dadurch zu verbergen. Man nimmt an, der Paarungsbegriff sei Berzelius unklar geblieben. Wir lassen Berzelius selbst die Antwort geben und lesen in Bezug auf das Verhältniss zwischen dem electrochemischen Gegensatze und der Verbindung durch Paarung im Lehrbuche (5. Aufl. I, 459):

„Bei der Vereinigung einer Säure mit einer Base müss angenommen werden, dass sich immer ein bestimmter unveränderlich bleibender Punkt von dem Atom der Säure gegen einen ebenso bestimmten Punkt vom Atom der Base richtet, woraus folgt, dass das Atom der Säure andere Punkte hat, an welche sich niemals eine Base legt, wie als Axiom aus den electrochemischen Ansichten folgt. Mitscherlich (welchen Berzelius immer als den ersten Entdecker der Paarungserscheinungen hervorhebt) hat dabei die sehr wahrscheinliche Vermuthung aufgestellt, dass sich andere nicht basische Körper in Folge einer uns unbekannten Modification der Verbindungskraft an einen oder mehrere dieser Punkte legen können, mit oder ohne Umsetzung der relativen Lage der Grundatome, woraus dann folgen muss, dass diese nicht durch Basen verdrängt werden können.“

Es ist unnöthig, diesen Ausspruch von Berzelius schon jetzt in unsere jetzige chemische Sprache zu übersetzen. Der Paarungsbegriff, so aufgefasst, war Berzelius von Anfang an vollkommen klar und brauchte nie im geringsten verändert zu werden. Welche Bedeutung Berzelius selbst dem fraglichen Begriffe beilegte, zeigt sich am deutlichsten, wenn er über den Unterschied zwischen empirischer und rationeller Zusammensetzung Folgendes äussert:

„Das durch das Atomgewicht bestätigte Resultat der Analyse nennen wir die empirische Zusammensetzung eines Körpers. So ist z. B. die empirische Zusammensetzung der Oxaminsäure $= C^4H^4N^2O^5$. Dann aber entsteht die Frage, wie sind diese Grundstoffe unter sich angeordnet? Besteht die Säure aus einem zusammengesetzten Radical $C^4H^4N^2$, verbunden mit 5 Atomen Sauerstoff, oder findet eine andere Anordnung der Atome statt. Es ist uns bekannt, dass diese Säure aus Oxalsäure besteht, gepaart mit Oxamid $= \dddot{C} + NH^2\ddot{C}$. Das wird dann ihre rationelle Zusammensetzung genannt.“ (Lehrb. 5. Aufl. IV, 31.)

Durch die Paarungstheorie war das Ziel, nach welchem die Wissenschaft zu streben hatte, die Erkennung der inneren Constitution der chemischen Verbindungen, bedeutend näher gerückt; die Radicaltheorie, mit welcher man den ersten entscheidenden Schritt

in dieser Richtung gethan, hatte dadurch ihre unerlässliche Ergänzung gefunden. Man brauchte nicht mehr bei der Abscheidung des Radicals stehen zu bleiben, es war durch Erkennung des Paarungskomponenten C^2H^3 z. B. das Radical der Essigsäure C^4H^3 in seine näheren Bestandtheile aufgelöst und $C^2H^3.C^2.O^3$ wurde die wirklich rationelle Formel der Säure. C^2 mit seinen verschiedenen Angriffspunkten, einerseits O^3 und den indifferenten Paarling bindend, andererseits gegen die Basis seine electrochemisch-polare Wirksamkeit richtend, trat als Grundlage der ganzen Verbindung hervor, ganz wie der Schwefel in der einfacher zusammengesetzten Schwefelsäure. Nach Anleitung der Radicaltheorie sollte aus der Oxaminsäure der sauerstofffreie Rest $C^4H^4N^2$ als Radical abgeschieden werden, wenn aber die Säure als gepaarte Verbindung $NH^2.\overset{\frown}{CO^2.C}.O^3$, als Oxamidoxalsäure aufgefasst wurde, zeigte sich diese möglichst einfache Vertheilung unstatthaft. Ein Theil des Sauerstoffs musste, als dem Paarling angehörend, von dem extraradicalen Sauerstoff getrennt werden und dasselbe C^2 oder C liess sich auch hier als Grundlage der ganzen Verbindung erkennen. — Die Paarungsformeln waren Berzelius letzte Aussaat auf dem Felde der Wissenschaft. Sie trug erst Früchte, als ein anderer Chemiker ihre Consequenzen weiter verfolgte, als eine spätere Zeit die Richtigkeit der meist zu hypothetischen Paarungsformeln prüfte, die Art der eigenthümlichen Bindung erörterte, und die bis dahin ihrer Constitution nach fast unberücksichtigten Paarlinge auch ihrerseits rationell erklärte. Diese Früchte liegen jetzt vor uns, wir wissen, was Berzelius nur ahnen konnte, dass es ziemlich gleichbedeutend ist, die Paarungsformeln zu erklären oder das Räthsel der Constitution genügend zu lösen.

11. Aus dieser Auseinandersetzung von Berzelius Grundlehren ergiebt sich, dass seine Auffassung nur ungenügend durch ein Wort bezeichnet werden kann. Wollen wir von den verschiedenen Benennungen, mit denen wir sie, meist dem Gebrauche folgend, bezeichnet haben, eine einzige auswählen, die in sich die sämmtlichen übrigen begreift, so lässt sich keine andere finden, als der Name Atomtheorie. Berzelius Theorie war eine allseitige, mit der strengsten Consequenz durchgeführte Theorie der Atome, welche sich zur Aufgabe gemacht hatte, nicht nur die allgemeinen Eigenschaften der Atome, wie das relative Gewicht, welches sie auf der Waage

zeigen, den relativen Raum, welchen sie als Gase einnehmen, auszumitteln, sondern auch über die Kräfte, die ihr Verbindungsbestreben bedingen, und über den Einfluss ihrer Anordnung in den chemischen Verbindungen Auskunft zu geben.

Eine Theorie, welche die eine oder die andere dieser Aufgaben scheut, sucht nicht wie die von Berzelius das ganze weite Bereich der chemischen Forschung in sich zu schliessen.

Berzelius Theorie, dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft angepasst.

12. Wie wir im Vorigen gesehen haben und wie übrigens allgemein bekannt, stellte Berzelius neben der Atomtheorie auch eine Aequivalenttheorie auf. In dieser verbarg sich der einzige wirkliche Fehler seiner Auffassungsweise, nämlich der, dass für die übrigens richtig beurtheilte Aequivalenz ein falscher Ausdruck gewählt wurde. Dieser Fehler war hervorgegangen aus einer Nachgiebigkeit von Berzelius gegen die damals verbreitete Meinung seiner Zeitgenossen, dass in den einfachsten Verbindungen stets ein Atom des einen Elements ein Atom des anderen binde; der nachtheilige Einfluss dieses Fehlers musste sich früher oder später geltend machen.

13. Die zwingende Nothwendigkeit, beim Studium der Atome auch ihren chemischen Wirkungswerth, also ihre Aequivalenz zu berücksichtigen, war Berzelius nicht entgangen, aber er wurde von Anfang an irre geleitet, weil er den Sauerstoff bereits als Einheit gewählt hatte. Wo 1, 3 oder 5 At. dieser Einheit 2 At. eines Elements banden, wo also eine Theilung der Formel auf Bruchtheile geführt haben würde, da wurden die beiden auf diese Weise gebundenen Atome als gemeinschaftlich wirkendes Ganze, als Doppelatom aufgefasst. So wurden unter Anwendung des Doppelstriches die Formeln

H^2O	für	Wasser,	nunmehr	HO
Cu^2O	„	Kupferoxydul	„	CuO
Fe^2O^3	„	Eisenoxyd	„	FeO^3
KO,N^2O^5	„	Salpeter	„	KO,NO^5
KO,Cl^2O^7	„	überchlors. Kali	„	KO,ClO^7

Es waren nun, wie von selbst folgt, zwei Fälle möglich, entweder trat ein Element ausschliesslich in Doppelatomen auf, oder es wirkte bald als Doppelatom, bald in einzelnen Atomen. Kupfer und Eisen, welche Metalle ausser den angeführten auch vollkommen normale und entschieden basische einatomige Oxyde, CuO und FeO, bilden, gehörten augenscheinlich der letzteren Abtheilung an. Von den übrigen drei genannten Elementen waren dagegen andere einatomige Oxyde, als die der Formel R^2O entsprechenden, nicht bekannt geworden. Allerdings existirte ein Wasserstoffoxyd HO, aber sein anormales Verhalten und seine Entstehung aus dem Bariumsuperoxyde, BaO^2, mussten zu der Annahme führen, dass es ein Superoxyd derselben Wasserstoffmenge sei, welche sich im Wasser fand. Die Formel H^2O^2 bestätigte nur die aus der Zusammensetzung der übrigen Verbindungen gezogene Schlussfolgerung, dass Wasserstoff, Chlor, Stickstoff . . . einer besonderen Reihe von Elementen angehören, welche ausschliesslich in Doppelatomen auftreten.

Man hatte jetzt nur mit Einheiten, dem Sauerstoff selbst oder anderen Elementen desselben Verbindungswerthes zu thun. Die Verbindungen CO^2, CS^2, SO^3, sowie die oben angeführten HO, FeO^3, KO,ClO^7 u. s. w. waren einfach als Zusammenlagerungen solcher Einheiten in verschiedener Anzahl (1 und 2, 1 und 3, 1 und 1, 1 und 3, 1 und 1 mit 1 und 7) zu betrachten. Die Frage über die Aequivalenz war hiermit erledigt, ohne dass man sich über die verschiedene Sättigungscapacität der Grundstoffe den Kopf zu zerbrechen brauchte. Diese Auffassung war allerdings so einfach, wie sich kaum eine andere denken lässt, aber eben diese verleitende Einfachheit hatte zur Folge, dass die ganze Frage über die Aequivalenz der Atome in den Hintergrund zurückgedrängt wurde.

14. Schon die auffallend übereinstimmende Zusammensetzung von Verbindungen, welche auch in ihren Eigenschaften eine unverkennbare Aehnlichkeit zeigen, wie z. B. der Säuren SO^3, CrO^3 und MnO^3, SO^2 und CO^2, der Basen CaO, MgO, FeO, CuO; Fe^2O^3, Al^2O^3, Cr^2O^3 u. s. w., zwingt uns, nach einer tiefer liegenden Ursache der Verbindungserscheinungen zu suchen und die Zusammenlagerung mehrerer Atome nicht mehr als etwas Zufälliges anzusehen. Wir müssen dann die Sättigungscapacität der Elemente wieder aus ihrem Versteck ans Tageslicht ziehen und noch einmal unsere experi-

mentell gegebenen Verbindungsformeln in Bezug auf die Aequivalenz der verschiedenen Atome einer genauen Prüfung unterwerfen.

Berzelius musste, um Bruchtheile der Atome zu vermeiden, ausschliesslich doppeltwirkende Atome annehmen, gewissermaassen Atome, die nie als Atome wirken. Vielleicht giebt es einen andern Ausweg, um das Halbiren unserer untheilbaren Grössen zu vermeiden.

15. Wenn wir im täglichen Verkehr immer nach Thalern rechnen müssten, so wären wir genöthigt, das gegebene Ganze in die lästigen Bruchtheile zu theilen. Man hat uns aber Gelegenheit geboten, das Thalerstück gegen 30 Groschen umzutauschen. Wir rechnen nun bequemer mit 8 Groschen statt mit $^4/_{15}$ Thalern. Weil aber unter Umständen auch der Groschen zu gross ist, so hat man denselben wieder getheilt, etwa in 12 Pfennige, damit wir uns nicht versucht finden mögen, alles unter eines Groschens Werth als ganz werthlos zu betrachten. Eine kleinere Einheit brauchen wir nicht; sie genügt allen Ansprüchen der Bequemlichkeit.

Wenn wir statt des Geldwerthes unserer Kleinwaaren den chemischen Werth der Materie zu bestimmen haben, sind die Verhältnisse ganz dieselben, mit dem einzigen Unterschiede, dass wir hier das Theilen vermeiden müssen, weil es sich nicht um Grössen, die nach freier Uebereinkunft bestimmt worden sind, sondern um an und für sich gegebene und an und für sich untheilbare Grössen handelt. Berzelius hatte zum Messen des chemischen Geldwerthes eine zu grosse Scheidemünze gewählt. Er war beim Groschen stehen geblieben und konnte desshalb die kleineren Werthe nicht gehörig berücksichtigen. Es steht uns aber eine kleinere Scheidemünze zu Gebote. Wir müssen bis zur Pfennigtheilung gehen.

16. Wir wählen also den Wasserstoff statt des Sauerstoffs zur Einheit des Maasses, und messen mit diesem Maasse unsere chemischen Verbindungen.

H^2O wird uns dann eine ganz normale Verbindung von 1 und 2 Atomen, ebenso N^2O^5 von 2 und 5, Cl^2O^7 von 2 und 7 Atomen. Von Doppelatomen ist nicht mehr die Rede. Die spätere Frage über den relativen Werth der Atome, in der neuen Einheit ausgedrückt, entscheidet sich von selbst.

Der erste Blick auf unsere Formeln zeigt uns, dass, ganz wie es Berzelius annahm, der Sauerstoff im Wasser den Werth von 2

Wasserstoffeinheiten hat. N^2 in der Salpetersäure entspricht ebenso 5 At. Sauerstoff oder nach dem Werthe, welchen wir diesem Elemente bereits zuerkannt haben, 10 At.; also entspricht das einfache Stickstoffatom 5 Atomen der Einheit. In derselben Weise ergiebt sich für das Chlor in der Ueberchlorsäure der chemische Werth von 7 At. der Einheit. Aber die volle Bedeutung dieser verschiedenen Verbindungswerthe, als durch die Natur der Elemente selbst gegeben, wird uns erst deutlich, wenn wir mit vielen Verbindungen dieselbe vergleichende Prüfung vornehmen.

17. Wir hatten hinreichende Gründe, den aus der Wasserformel abgeleiteten Wirkungswerth des Sauerstoffatomes als unveränderlich zu betrachten, es bleibt uns daher beim Kupferoxydul und Eisenoxyd kein anderer Ausweg, als mit Berzelius anzunehmen, dass Cu^2 und Fe^2 gelegentlich als Doppelatome wirken. Wir müssen also in diesem Falle noch jetzt CuO und FeO^3 schreiben. Doch sind wir wenigstens zu dem wichtigen Resultate gelangt, dass es keine Elemente giebt, die ausschliesslich als Doppelatome wirken.

18. Berzelius äussert im tiefen Gefühle des vielen Unerklärten und Ungenügenden in der chemischen Anschauungsweise in seinem Lehrbuche (5. Aufl., IV, 52) Folgendes:

„Es wird doch erforderlich, dass noch vieles jetzt noch Unbekannte entdeckt werden müsse, ehe wir eine zuverlässige Anwendung von dieser Ansicht (von zusammengesetzten Radicalen) und einen bestimmten Unterschied zwischen einer Verbindung von Sauerstoff mit einem zusammengesetzten wirklichen Radicale und einem gepaarten Oxyde machen können.“

Das viele Unbekannte ist jetzt entdeckt worden. Abér alles was uns diese durchgreifenden Entdeckungen gelehrt haben, weist auf die Nothwendigkeit hin, die Sättigungscapacität der Grundstoffe genau in Obacht zu nehmen und zum Messen derselben, zur Einheit des Vergleiches, den Wasserstoff als das einfachst wirkende Element zu wählen. Anderenfalls würden wir das Sättigungsgesetz nur theilweis nutzbar machen können.

Es ist dies alles, was wir in Berzelius Theorie zu verändern haben. Die Art der Umlagerung der Atome beim Zusammentreten zweier einfacher Oxyde zur Entstehung einer Amphidverbindung, der innere Bau und die Wirkungsart der zusammengesetzten Radicale, die eigenthümlichen Paarungserscheinungen, mit einem Worte, alles was rücksichtlich der oben berührten Fragen für Berzelius noch dunkel blieb, klärt sich wie von selbst auf im Lichte der schärfer

beobachteten Sättigungscapacität der Elemente. — Im Uebrigen sind in Bezug auf die von Berzelius aufgestellten Grundlehren, ausgenommen die Atomgewichte einiger Metalle, keine Veränderungen nöthig.

19. Bei der weiteren Auseinandersetzung dieser vorläufigen Andeutungen möchte es am zweckmässigsten sein, Berzelius Theorie von Anfang an so zu nehmen, wie sie während der letzten Jahrzehnte in einem immer mehr beschränkten Kreise von Chemikern gang und gebe gewesen ist. Von diesem Standpunkte ausgehend, hätten wir also, um uns die Ergebnisse der neueren Forschung zu nutz zu machen: 1. zur ursprünglichen Atomtheorie von Berzelius zurückzukehren; — 2. die Wasserstoffatome zu lösen oder die Einheit des Maasses zu verändern; — 3. auf die Formulirung der Amphidverbindungen und anderer Verbindungen die Sättigungscapacität der Grundstoffe anzuwenden und somit die vorher empirisch aufgefassten Formeln in rationelle Ausdrücke der Zusammensetzung überzuführen.

1) Die Atomtheorie von Berzelius muss zu ihrer vollen Bedeutung hergestellt werden.

20. Wir schreiben also, wenn wir mit Berzelius vom Sauerstoff = 100 ausgehen, nicht H = 12,5 (statt H^2 oder H) sondern H = 6,25; oder mit anderen Worten, wir rechnen nicht mehr nach Aequivalenten, sondern, wie es Berzelius immer that, nach Atomen. Wir müssen also hier, seitens der electrochemischen Auffassung, zur ursprünglichen Ansicht zurückkehren und die später eingebürgerte fahren lassen.

Das Gesetz der multiplen Proportionen war von Dalton entdeckt und durch die Annahme von untheilbaren Atomen erklärt worden. Berzelius säumte nicht, die hohe Bedeutung der Dalton'schen Entdeckung anzuerkennen, und bezweifelte auch die Richtigkeit der vom Entdecker selbst gegebenen Erklärung der experimentell nachgewiesenen Thatsachen nicht. Die Atomtheorie war ohne Bedenken principiell angenommen worden und damit der erste Schritt gethan, um den chemischen Erscheinungen auf die Spur zu kommen.

Es musste nun auch die Frage erledigt werden: wie lässt sich die Zahl dieser Atome in den verschiedenen Verbindungen bestimmen, und wie demgemäss ihre relative Grösse in Zahlen ausdrücken?

Als schon Dalton selbst in der angegebenen Richtung seine Theorie weiter auszuführen suchte, stellte er als leitendes Princip die **möglichste Einfachheit** in den Verbindungsverhältnissen auf. Das Aluminiumoxyd wurde also AlO, das Wasser HO u. s. w., und, dem zu Folge, da Dalton, dem genannten Princip entsprechend, das Atomgewicht des leichtesten Grundstoffs oder des Wasserstoffs als Einheit annahm, das Atom O=8, Al=9 etc. [wenn wir die durch Ungenauigkeit der Analysen veranlassten Abweichungen unberücksichtigt lassen].

Die folgenschwere Entdeckung Gay-Lussac's, in Bezug auf die regelmässigen Volumverhältnisse derjenigen von Dalton hinsichtlich der Gewichtsverhältnisse vollkommen entsprechend, that dieser Hypothese keinen Eintrag. Dass zur Entstehung von Wasser gerade zwei Volume Wasserstoff auf ein Volum Sauerstoff nothwendig sind, liess sich durch die Annahme erklären, dass ein Volum Sauerstoff doppelt so viele Sauerstoffatome enthalte, wie ein Volum Wasserstoffgas Wasserstoffatome enthält.

Es liegt allerdings die Annahme sehr nahe, dass die von Gay-Lussac beobachteten einfachen Volumverhältnisse auch die Atomverhältnisse der betreffenden Grundstoffe unmittelbar angeben, oder, wie Berzelius den Satz ausdrückte und wie man ihn noch jetzt gewöhnlich ausdrückt: **dass gleiche Volume der einfachen Gase unter denselben Bedingungen die nämliche Anzahl von Atomen enthalten.**

Die typische Auffassung nimmt dieses Verhältniss einfach als Thatsache hin, schreibt die Formel des Wassers H^2O, baut darauf die ganze Atomtheorie und glaubt eine jede Hypothese fern zu halten.

Für Berzelius, aus dessen Händen wir die ganze Lehre von den Atomgewichten fertig empfangen haben, um sie unserer kritischen Sichtung zu unterwerfen, musste sich die Sache anders gestalten, wenn er seine grosse Aufgabe erfüllen wollte, das was Dalton nur angedeutet hatte, vollständig durchzuführen.

21. Auch Berzelius huldigte, wie Dalton, dem Principe der Einfachheit, aber nur in so weit es die von verschiedenen Seiten sich darbietenden, noch wichtigeren Principien zu erlauben schienen.

Berzelius erkannte die Bedeutung des Gay-Lussac'schen Gesetzes für die nähere Begründung der jungen Atomtheorie sogleich vollkommen. Aber er konnte es nicht als eine im Voraus ausgemachte Thatsache ansehen, dass die Gasvolume ein unfehlbares Maass der Atome abgeben. Wir lesen also im Lehrbuche von 1818 [Schwed. Ausg. III, 41], wo Berzelius sich über die Volumtheorie äussert, Folgendes:

„Einige Naturforscher haben es bedenklich gefunden, die Sache so anzusehen“ (wie es die Volumtheorie fordert). „Da aber alles nur eine Vorstellungsweise ist, ohne jeden Anspruch das wirkliche innere Verhältniss anzugeben“ (also seine eigene Ansicht ebensowohl eine Hypothese, wie Dalton's atomistische Erklärung der Formel HO), „so ist allerdings diejenige Vorstellungsweise die beste, welche die Thatsachen am einfachsten erklärt, was nicht geschieht, wenn man annehmen wollte, dass Volum und Atom Bruchtheile von einander sein könnten.“

„Man hat im Wasser ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff angenommen, also das Gewicht eines Volumes des brennbaren Körpers zur Hälfte vom Gewichte eines Atoms berechnet, während beim Sauerstoff Atom und Volum das nämliche Gewicht haben. Da aber alles auf Annahmen beruht, deren Richtigkeit nicht definitiv geprüft werden kann, so scheint es weit einfacher und wahrscheinlicher zu sein, dasselbe Verhältniss zwischen Volum und Atom bei allen anderen Körpern wie beim Sauerstoff vorauszusetzen und im Wasser zwei Atome Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff anzunehmen. Beide Auffassungsweisen (die Corpuscular- und die Volumtheorie) fallen dadurch zu einer einzigen zusammen.“

Berzelius gab also schon von Anfang an ohne Bedenken dem Wasser die Formel H^2O. Erst die reichere Erfahrung einer späteren Zeit lieferte für die Richtigkeit dieser Formel den Beweis und erhob die Annahme zur Gewissheit.

22. So wurde in der letzten Auflage des Lehrbuches (1845) bei der Entwicklung der Lehre von den Atomgewichten der Satz, dass „der Vergleich zwischen dem Volum der Grundstoffe in Gasform ein Weg ist zur Auffindung von Atomverhältnissen,“ nicht mehr als blosse Hypothese aufgestellt. Berzelius hatte auf anderen Wegen, und indem er die ganze chemische Erfahrung zu Rathe gezogen, jetzt die Schlussfolgerungen aus dem Gay-Lussac'schen Gesetze vollkommen bestätigt gefunden.

So scheint ihm „der Umstand, dass alle einfachen, beständigen Gase bei gleichem Volum eine gleiche specifische Wärme haben, zu beweisen, dass sie auch eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten müssen“ (Lehrb. 5. Aufl. I, 151). So entnimmt er dem Isomor-

phismus Beweise für die Richtigkeit der fraglichen Wasserformel, indem die Isomorphie des übermangansauren und des überchlorsauren Kalis zur Formel Cl^2O^7, diese ihrerseits zur Formel Cl^2O, und endlich, weil das Chlor dem Wasserstoff volumetrisch entspricht, zur Formel H^2O führen müsse.

23. Gelegentlich des letztgenannten Beweises (5. Aufl. III, 1168) finden sich unter anderen folgende Bemerkungen vorausgeschickt, die ich wörtlich mittheile:

„Sucht man seine Annahmen nur auf Facta zu stützen und vermeidet es, sie auf Voraussetzungen zu gründen, so kann man sich gewiss dennoch irren, darum weil man nicht alle die ungleichartigen Facta kennt, die erforderlich sind, um aus der Anleitung einen vollen Beweis zu machen; aber dessen ungeachtet ist eine factische Anleitung da, wo eine Annahme nothwendig gemacht werden muss, stets eine sicherere Stütze, als eine selbst gemachte Voraussetzung. Inzwischen hat die Dalton'sche Ansicht viel Eingang gewonnen. ..... Mehrere meiner Freunde in Frankreich und Deutschland haben mich aufgefordert, die von mir befolgte Ansicht zu verlassen wegen der Unbequemlichkeit, die sie in allen Formeln mit Wasserstoffatomen veranlasse, da die Anzahl von diesen nach meiner Ansicht doppelt so hoch wird, als nach der von Dalton. Aber die Bequemlichkeit, wirklich oder eingebildet, darf nie ein Grund für einen wissenschaftlichen Lehrsatz werden. Es muss das Rechte gesucht und aus factischen Beweisen hergeleitet werden, so weit diese zu erhalten stehen."

Es lässt sich wohl schwierig die innige Ueberzeugung von der Richtigkeit eines Lehrsatzes deutlicher und bestimmter aussprechen, als es Berzelius hier in Bezug auf die Volumtheorie gethan hat. Die Wasserformel H^2O, wenngleich seinem Systeme im ganzen wenig anpassend, durfte doch nie ausser Acht gelassen werden. Sie wurde ihm ein freilich zum praktischen Gebrauche wenig nutzbarer Edelstein, welcher aber doch seines inneren Werthes wegen und als theuer erworbenes Eigenthum sorgfältig bewahrt werden musste. War es vielleicht, weil er ahnend voraussah, dass in dieser einfachen Formel die erste Bedingung einer künftigen Entwicklung der Atomtheorie eingeschlossen lag?

24. Die Atomgewichte waren indessen festgestellt worden. Dass sie die nachherige Probe gut bestanden haben, zeigt uns hinlänglich die heutige Erfahrung. Man hat sie je nach den herrschenden Grundsätzen hin und wieder verändert, aber nur, um sie zuletzt in beinahe ganz unveränderter Form wiederum aufzunehmen, und zwar gewiss aus dem einfachen Grunde, weil Berzelius bei ihrer

Bestimmung den Grundsätzen der wahren Naturforschung, welche er in den oben citirten Aeusserungen ausspricht, immer treu blieb, nie auf lose Voraussetzungen baute, wo es nur möglich war, eine factische Anleitung aufzufinden, nie von seinen leitenden Principien ein einzelnes den alleinigen Ausschlag geben liess, ohne auch die anderen gleichzeitig zu Rathe zu ziehen. Er studirte die verschiedenen Verhältnisse, nach denen die Grundstoffe sich mit Sauerstoff verbinden, zog seine Folgerungen aus der Zusammensetzung der Verbindungen höherer Ordnung (den salzartigen Körpern), leitete die relative Atomzahl aus den Volumverhältnissen ab, benutzte zur Controle das specifische Gewicht der zusammengesetzten Körper in Gasform, das Gesetz des Isomorphismus und die specifische Wärme der Grundstoffe; mit einem Worte, wenn ein Chemiker unserer Tage, mit Hülfe der ganzen jetzigen Erfahrung, von Anfang an die Bestimmung der Atomgewichte durchzuführen hätte, so müsste er ganz denselben Weg, wie einst Berzelius, einschlagen, und endlich nach vollendeter Arbeit fast ganz dieselben Resultate erhalten, welche einst Berzelius gewann.

Es liegt auf der Hand, dass es sich hier keineswegs um die Ergebnisse der mehr oder minder scharfen analytischen Bestimmungen handelt, sondern nur um solche Verschiedenheiten in Bezug auf die Atomgewichte, welche aus allgemeinen Grundsätzen abgeleitet werden können. Von anderen, in fraglicher Hinsicht bestimmenden Grundsätzen, als den soeben nach Berzelius angedeuteten, ist noch jetzt kaum die Rede. Man kann aber entweder bei Anwendung eines einzelnen Grundsatzes von verschiedenen Voraussetzungen ausgehen, wie z. B., wenn man die Kieselsäure SiO^2 statt SiO^3, die Tantalsäure TaO^5 statt TaO^2 schreibt, und somit auch die Atomgewichte des Kiesels und des Tantals anders als früher auffasst; oder man kann bei Wägung der leitenden Principien gegen einander das eine oder andere höher anschlagen, als es Berzelius that, wie z. B. wenn man das Gesetz der specifischen Wärme den entscheidenden Ausschlag über die Atomzahl in einer Verbindung abgeben lässt, wo man früher, wegen fehlender Erfahrung oder aus anderen Gründen, diesen Grundsatz weniger berücksichtigte.

25. Eine derartige Veränderung in Berzelius Atomgewichten zu Gunsten des Gesetzes der specifischen Wärme, zu

welcher man sich in späterer Zeit veranlasst sah, und zwar die bei weitem wichtigste, ist die Halbirung der Atomgewichte der Alkalimetalle und des Silbers, eine Veränderung, welche, wenigstens die Alkalimetalle betreffend, auch aus anderen Gründen*) vollkommen berechtigt erscheinen muss. Auf das chemische System überhaupt ist sie übrigens ohne wesentlichen Einfluss.

26. Wenn wir also, wie es sich aus der Atomlehre von Berzelius ganz natürlich ergiebt, die Elemente ihrem Atomgewichte nach in zwei Gruppen vertheilen, nämlich in die des Sauerstoffs, wo das Atom dem als Einheit angenommenen Sauerstoffatome entspricht, und in die des Wasserstoffs, wo, wie bei diesem Elemente, zwei Atome dem Sauerstoffatome entsprechen, so werden wir nur die oben angeführten Metalle in die Wasserstoffgruppe zu versetzen haben, können aber übrigens Berzelius Atomgewichte und Atomzeichen ohne weiteres beibehalten, so weit nicht von Veränderungen, wie z. B. beim Kiesel, die Rede ist.

Ob wir die Atomgewichte nach O = 100 oder H = 1 zählen, ist natürlicherweise ganz gleichgültig. — Wir schreiben also z. B. aus der

Wasserstoffgruppe			Sauerstoffgruppe		
	O=100	H=1		O=100	H=1
H	6.25	1	O	100	16
N	87.5	14	S	200	32
Cl	221.8	35.5	C	75	12
J	793	127	Ca	250	40
P	193.7	31	Fe	350	56
As	468.7	75	Al	170.4	27
K'	244.7	39	Pb	1295	207.2
Na'	143.7	23	Mo	575	92

Wie in obiger Tabelle geschehen, sollen auch später die veränderten Atomgewichte der Alkalimetalle mit einem Strich bezeichnet werden, um dadurch anzudeuten, dass sie zur Gruppe des Wasserstoffs gezählt werden.

*) Es mag nur die nahe Uebereinstimmung der Alkalimetalle mit dem Ammonium bemerkt werden. Weil man aus später anzuführenden Gründen die Halbirung dieses Radicales nicht vermeiden kann, so müssen auch die Atomgewichte der alkalischen Elemente dieselbe Veränderung erleiden.

Hinsichtlich des thermischen Atomgewichtes des Silbers sei nur beiläufig bemerkt, dass dieses Metall in der Wasserstoffgruppe eine ziemlich abnorme Stellung einnehmen würde, was die Berechtigung der Halbirung seines Atoms wenigstens zweifelhaft macht. Es ist vielleicht zum Theil noch immer gültig, was Berzelius über die specifische Wärme einst äusserte: „Sie hat bei den Atomgewichtsbestimmungen vortreffliche Anleitung gegeben, obgleich bei diesem Verhältniss noch unerklärte Ausnahmen vorkommen. Ihre Veränderlichkeit bei ungleicher Temperatur und bei ungleichem allotropischen Zustande der Grundstoffe, verbunden mit der Schwierigkeit, völlig genaue Zahlen zu erhalten, macht sie als Bestimmungsgrund unanwendbar; immer aber bleibt es wichtig, sie um Rath zu fragen." Es beruht hier alles darauf, ob man das Gesetz der Atomwärme oder das später bekannte Gesetz der s. g. Atomigkeit höher schätzt. — Zieht man nur die gewöhnlicheren Verbindungen des Silbers in Betracht, so reiht sich allerdings dieses Element am natürlichsten der Gruppe des Wasserstoffs an. Uebrigens ist es beim Formelschreiben eine grosse Annehmlichkeit, eben dieses Metall einatomig zu erhalten.

27. Wenn wir die aus thermischen Gründen vorgeschlagenen Veränderungen gewisser Atomgewichte ausser Acht lassen, so haben wir bisher in Bezug auf die Ansprüche einer ausgebildeten Atomtheorie keine andere Forderung aufgestellt, als dass man der Theorie von Berzelius treu bleiben müsse. Berzelius hatte die Atome der Grundstoffe zum Erstaunen richtig erkannt. Wollen wir aber erklären, wie diese Atome sich zu zusammengesetzten Körpern vereinigen, so müssen wir zugeben, dass Berzelius Theorie von Anfang an auf Irrwege gerathen war. Wir haben uns desswegen zu wirklichen Abweichungen von Berzelius Ansichten genöthigt gefunden, und bemerken ferner:

2) Während Berzelius die bestimmte Ansicht hegte, dass die Atome des Wasserstoffs, des Chlors u. s. w., überhaupt die Atome der Wasserstoffgruppe, nur paarweise auftreten, müssen wir auch diese Elemente mit getrennten Atomen wirken lassen, oder mit anderen Worten, auch bei dieser Gruppe von Elementen nach einfachen Atomen rechnen.

28. Das besondere Zeichen für Doppelatome (der gerade Strich), welches Berzelius statt der verdoppelten Buchstabenzeichen benutzte, um dadurch anzudeuten, „dass sie zusammenhängend bleiben und nicht zwei, sondern ein Zeichen ausmachen" (Lehrb. 5. Aufl. I, 121), darf also, eben im fraglichen Falle, wo

früher seine Anwendung besonders zweckmässig erscheinen musste, nicht gebraucht werden.

Wir schreiben demgemäss Wasser nicht HO sondern H^2O, oder, bis auf Weiteres, nur um die Atome noch schärfer von einander zu trennen, HOH, ebensò Ammoniak nicht H^3N sondern N^2H^6, Chlorwasserstoff nicht HCl sondern H^2Cl^2, Sumpfgas nicht CH^2 sondern CH^4, Chlormethyl nicht C^2H^3Cl sondern $C^2H^6Cl^2$ u.s.f.

Es hat aber ferner die Trennung der früher untrennbaren Atome die ganz natürliche Folge, dass wir nicht unnöthigerweise die Formel eines zusammengesetzten Körpers verdoppelt schreiben. Wo nur immer eine Verkürzung durch zwei möglich ist, wird sie auch ausgeführt, ausser bei einigen Verbindungen des Kohlenstoffs und der ähnlichen Elemente, wo wir aus besonderen Gründen eine gewisse Zahl von Atomen annehmen, und also die complicirtere Formel der einfacheren vorziehen.

Wir schreiben also:

Chlorwasserstoff HCl statt H^2Cl^2
Ammoniak NH^3 statt N^2H^6
Chlormethyl CH^3Cl statt $C^2H^6Cl^2$
Chloräthyl C^2H^5Cl statt $C^4H^{10}Cl^2$
Anilin C^6H^7N statt $C^{12}H^{14}N^2$.

29. Es ist leicht einzusehen, dass wir durch diese scheinbar geringfügige Abweichung von Berzelius Auffassung viele Vortheile erzielen.

Zunächst werden die Formeln für viele Verbindungen dadurch bedeutend einfacher. Aber auch die Anwendung der allgemeinen Principien, welche bei den verschiedenen Bestimmungen von Alters her als Leitsterne gedient haben, wird erleichtert. Durch die Vereinfachung der Formeln scheint sich die Tragweite der Principien zu vergrössern. So lässt sich das Gesetz der Atomwärme, vor allem aber das wichtige Gesetz der Volume leichter anwenden.

30. Zwei Volum Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff, der Atomformel H^2O entsprechend, verdichten sich zu zwei Volumen Wassergas. Zwei Volum Chlor und zwei Volum Wasserstoff, gemäss der Formel HCl oder H^2Cl^2, geben ohne Condensation vier Volume Salzsäuregas. Ebenso ergab der Versuch, dass die Formel

NH^3 oder N^2H^6 vier Volumen Ammoniakgas entspricht. Dieselbe einfache Regelmässigkeit erkannte man bei der grossen Mehrzahl der zusammengesetzten Gase und konnte die Regel aufstellen, dass sich die Atomvolume derartiger Gase mit wenigen Ausnahmen entweder wie beim Wasser durch 2, oder wie beim Chlorwasserstoff durch 4 ausdrücken lassen.

Schreibt man nun HCl statt H^2Cl^2 und NH^3 statt N^2H^6, so wird auch bei diesen Körpern, wie beim Wasser selbst, das Atomvolum durch zwei ausgedrückt. Es wird also die möglichste Einfachheit gewonnen.

Wo Berzelius zur Controle für die Atomformeln der complicirt zusammengesetzten organischen Körper ihr specifisches Gewicht in Gasform benutzte, blieb immer die Wahl zwischen zwei und vier Volumen offen. Wo nicht andere Gründe entscheidend wirkten, blieb man also bei einer blossen Annahme stehen.

Wenn man z. B. beim Aethyloxyd, C^4H^5O, die Summe der spec. Gewichte der einfachen Atome durch 2 dividirt, so erhält man sehr nahe das spec. Gewicht des Aethergases. Die Formel war als bestätigt anzusehen, weil sie demnach 2 Volumen entsprach. Das Aethylchlorid, C^4H^5Cl, gab dagegen nur bei Theilung durch 4 ein berechnetes Gewicht, das mit dem gefundenen hinreichend übereinstimmte, d. h. das Atomvolum war in diesem Falle = 4. Hier war alles ganz in Ordnung. Das C^4H^5O entsprach dem 2-volumigen HO, das C^4H^5Cl dagegen dem 4-volumigen HCl. Die Halbirung der Formel C^4H^5Cl ($C^4H^{10}Cl^2$) war ebenso unzulässig, wie die der Formel HCl (H^2Cl^2). Die organischen Derivate der einfachen anorganischen Verbindungen mussten denselben Gesetzen folgen und dieselben Verschiedenheiten zeigen, wie die Musterververbindungen selbst. Das organische Radical C^4H^5 war in jeder Hinsicht Vertreter des Radicales H (H^2).

Als aber z. B. die Zusammensetzung des Elayls in Frage kam, standen keine derartigen Aufschlüsse zu Gebote. Berzelius nahm die Formel C^2H^2 (C^2H^4) an, weil diese Formel zwei Volumen entspricht, obgleich, wie er selbst (Lehrb. 5. Aufl. I, 61) bemerkt, „bei organischen Verbindungen am gewöhnlichsten der Fall vorkommt, dass die mit einander verbundenen einfachen Volumina sich auf vier Volumina zusammengezogen haben.“ Dass er hier die atomistisch richtige Formel wählte, und nicht z. B. die später

eingeführte C^4H^4, war doch allerdings mehr als ein Werk des Zufalls oder des glücklichen Instincts.

Rechnen wir dagegen bei Wasserstoff und Chlor nach einfachen Atomen, so müssen wir natürlicher Weise bei den chemisch gleichwerthigen organischen Radicalen dieselben Grundsätze in Anwendung bringen. Wie im vorigen Falle HO, HCl, NH^3 den organischen Complexen C^4H^5O, C^4H^5Cl, $C^{12}H^7N$ entsprechen, so sind hier $C^4H^{10}O$, C^2H^5Cl, C^6H^7N auf ganz dieselbe Weise die organischen Vertreter von H^2O, HCl, H^3N. Sie entsprechen sämmtlich, wie die Musterbilder selbst, zwei Volumen. Von einer Wahl zwischen verschiedenen Formeln kann in Bezug auf die Volumverhältnisse keine Rede sein, und auch hinsichtlich des Principes der Einfachheit ebensowenig. Bei der Formel C^2H^4 muss dagegen dieses Princip dem Volumgesetze weichen. Es wird uns so ein Beispiel solcher Körper geboten, wo aus verschiedenen Ursachen, besonders doch der Volumverhältnisse wegen, eine sonst mögliche Halbirung der Formel nicht berechtigt erscheint. Berzelius nahm aus demselben Grunde dieselbe Formel an. Die einfachste Formel wurde von Anfang an ausgeschlossen, und nur zwischen C^2H^4 und C^4H^8 die Wahl gelassen. (Vgl. Lehrb. 5. Aufl. V, 828, 830, wo, beiläufig gesagt, wie öfters in der organischen Chemie, die rein atomistische Schreibweise, z. B. $C^2H^4Cl^2$, C^4H^8, benutzt wird.) Wo man früher höchstens von einer Regelmässigkeit der Art sprechen konnte, dass die Volume der zusammengesetzten Gase mit wenigen Ausnahmen zwischen zwei und vier wechseln, kann also jetzt, wenn wir streng nach Atomen zählen, von einem Gesetze der Zweivolumigkeit die Rede sein.

31. Es wird gewöhnlich dieses Gesetz das Gesetz der Molecule genannt und demgemäss von einem neuen Begriff der Molecule (Typus des zweivolumigen H^2O) neben dem der Atome gesprochen.

Die Versuchung lag nahe, dieses Gesetz zum höchsten Principe der Chemie zu erheben und ihm eine ganz unbeschränkte Allgemeingültigkeit zuzuschreiben. So hat man zur Erweiterung seiner Tragweite den Satz aufgestellt, dass die s. g. freien Radicale Verbindungen zweier Atome des betreffenden Radicals seien. Ein freies Atom Wasserstoff z. B. existirt nicht, weil es dem Gesetze der Zweivolumigkeit nicht entspricht.

Es liegt kein bestimmter Anlass vor, die Richtigkeit dieser Annahme in Zweifel zu ziehen. Schon das allgemeine Vereinigungsstreben der Materie

macht es wahrscheinlich, dass auch die einfachen Körper Verbindungen gleichartiger Atome seien. Aber man scheint dieser Nichtexistenz der freien Radicale mehr Bedeutung beigelegt zu haben, als die Sache an und für sich verdient. In einigen Fällen, z. B. beim Quecksilber, wissen wir, dass sich die Regel nicht bewährt, in anderen bleiben wir bei der Hypothese stehen. So lässt sich auf keine Weise entscheiden, ob man das freie Kupfer richtiger Cu oder Cu^2 schreibt. In practischer Hinsicht bleibt es gleichgültig, für welche Formel man sich bestimmt.

Allerdings ist es von Interesse, dass man die Formeln von Berzelius für die freien Radicale der Wasserstoffgruppe, bei welchen die Gültigkeit der Regel nicht bestritten werden kann, bei erweiterter Erfahrung vollkommen bestätigt gefunden hat, oder, mit andern Worten, dass man sich hier keine Veränderung seiner Formel zu Gunsten des Einfachheitsprincips erlaubt. Berzelius wurde zu der Formel C^2H^4 für Elayl dadurch geführt, dass er zur Erklärung des Chlorelayls ein zweivolumiges Radical nöthig hatte, weil anderenfalls das Chlorelayl nicht dem Chlormethyl, dem Chloräthyl, dem Chlorwasserstoff, überhaupt den Chlorverbindungen der genauer bekannten zweivolumigen Radicale entsprochen haben würde. Salzsäure, HCl, war eine Verbindung von zwei Volum Wasserstoff und zwei Volum Chlor, Chloräthyl, C^4H^5Cl, eine Verbindung derselben Chlormenge mit zwei Volum Aethyl, endlich auf ganz dieselbe Weise, Chlorelayl, C^2H^2Cl, eine Verbindung von zwei Volum Chlor und zwei Volum Elayl („zwei Vol. Elaylgas und zwei Vol. Chlorgas haben sich von vier zu zwei Vol. verbunden", Lehrb. 5. Aufl. V, 830). Unter solchen Umständen z. B. von einem freien Aethylradicale, C^4H^5, dem freien Elaylradicale C^2H^2 entsprechend, reden, hiess freilich nicht auf lose Hypothesen bauen.

Die Erfahrung hat uns gelehrt, die nämlichen Thatsachen in etwas veränderter Weise auszudrücken. So hat uns die Kenntniss der Eigenschaften des Aethylradicales und die Entdeckung der gemischten Kohlenwasserstoffe (des Methyläthyls, $CH^3.C^2H^5$, u. s. f.) zur Genüge gezeigt, dass wir das zweivolumige Aethylradical C^4H^{10} in zwei einvolumige $C^2H^5.C^2H^5$ auflösen müssen, ganz so wie das zweivolumige Wasserstoffradical H in zwei einvolumige H.H aufgelöst wurde. Wir erklären uns also sehr leicht die vollkommene Indifferenz des freien Aethyls, weil es als gesättigte Verbindung zweier Radicale auftritt, welche ein zu starkes Vereinigungsstreben besitzen, um im freien Zustande bestehen zu können. Beim Chlorelayl hingegen haben wir gegen die Formelsprache von Berzelius nichts einzuwenden. Wir müssen zugeben, dass freie Radicale existiren können.

Wie das Aethyl dem Wasserstoff, dem Chlor und anderen entspricht, so könnte man das Aethylen den Elementen der Sauerstoffgruppe an die Seite stellen. Beiderseits die nämlichen Schlussfolgerungen ziehend, könnte man zu der Meinung geführt werden, dass die genannten Elemente, Kohlenstoff, Kupfer und andere, wirklich frei, so wie Berzelius einst annahm, auftreten können. Freilich ist die Annahme verbreitet und wie mir scheint berechtigt, dass der gewöhnliche Sauerstoff eine Verbindung von zwei einfachen Atomen sei, also dem Gesetze der Molecule gehorche. Aber dieses

Vereinigtsein kann auf der besonderen Natur des Elementes beruhen. Aus keinem theoretisch gegebenen Gesetze kann gefolgert werden, dass Elemente der Sauerstoffgruppe nicht auch mit nur einem Atome wirken oder in wirklich freiem Zustande bestehen können.

War man so mit den einvolumigen Körpern ohne besondere Schwierigkeit fertig geworden, so kostete es um so mehr Mühe, die nach der älteren Schreibweise achtvolumigen, oder nach den vereinfachten Formeln viervolumigen Verbindungen zu beseitigen, wie z. B. das Chlorammonium (NH^4Cl) NH^4Cl, das Phosphorsuperchlorid (PCl^5) PCl^5 u. s. w.

Um diese allerdings nicht besonders zahlreichen Körper dem Gesetze der Molecule unterordnen zu können, hat man in ihnen eine Zusammensetzung ganz anderer Art als bei den s. g. normalen Verbindungen angenommen, also um das eine Princip zu retten ein anderes geopfert. Doch hat man hier wie im vorigen Falle wohl zu überlegen, ob man einem der Erfahrung entnommenen Gesetze mit apodictischer Gewissheit das Merkmal der unbeschränkten Allgemeingültigkeit zuerkennen darf. Die Erfahrung kann und muss von mehr als einer einzigen Seite zu Rathe gezogen werden. Da aber im Folgenden Anlass genug sein wird, diese hier im Vorübergehen berührte Frage weiter zu erörtern, so kehren wir jetzt zu der Theorie von Berzelius zurück.

32. Wir haben einen wesentlichen Fehler darin erkennen müssen, dass Berzelius HO statt H^2O schrieb, und die dadurch ausgesprochene Vorstellung von dem steten Zusammenhängen zweier einfachen Atome des Wasserstoffs und anderer volumetrisch analogen Elemente mit der strengen Consequenz, welche seine Theorie überall kennzeichnet, nirgends verliess. Der durchgreifende Einfluss dieser fehlerhaften Vorstellung möchte hinreichend bekannt sein. Sie war ohne Frage die fast alleinige Ursache, dass die Atomtheorie von Berzelius von Anfang her so wenig Eingang fand, sie lähmte, wie eine hemmende Fessel, die freie Entwickelung derselben und führte nach und nach eine eigenthümliche Verwirrung hinsichtlich der chemischen Grundbegriffe herbei, indem allmählich der Unterschied zwischen Atomgewicht und Aequivalent beinahe ganz verwischt wurde, bis zuletzt die Volumatomgewichte und die ganze Atomtheorie von Berzelius bei der grossen Mehrzahl der Chemiker seiner Schule in eine so gut wie vollkommene Vergessenheit geriethen.

Ein Blick in die chemischen Lehrbücher der letzten Jahrzehnte zeigt uns am deutlichsten dieses allmähliche Absterben der Atomlehre von Berzelius. Das Zeichen der Doppelatome, gewissermaassen auch das einzige äussere Merkmal der Volumatomtheorie, behielt sich eine Zeit lang ziemlich allgemein, wurde aber dann als veraltet und überflüssig beseitigt. Jetzt wird

es nur noch ausnahmsweise benutzt, z. B. in dem seit einer Reihe von Jahren herausgegebenen „Handwörterbuche der Chemie," augenscheinlich in späterer Zeit nur der Consequenz wegen, um die anfänglich benutzte Zeichensprache nicht zu verlassen (vergl. die Artikel Atomtheorie, Atomgewichte in der Aufl. von 1837 und 1848), oder hier und da von einigen älteren Chemikern und ihren unmittelbaren Schülern, gleichsam zur Erinnerung an den hingeschiedenen Meister. Bei Otto, Strecker, Lehmann, Schlossberger und anderen ist längst nicht mehr HO, sondern HO geschrieben worden.

Es folgt von selbst, dass mit dem abnehmenden Glauben an die Richtigkeit von Berzelius Volumtheorie eine vollständigere Auseinandersetzung derselben immer mehr aus den Lehrbüchern verschwand. Während also z. B. Otto in der Einleitung zum beschreibenden Theile seines „Ausführlichen Lehrbuches" sehr vollständig das Gesetz der Aequivalente ($H = 1$, $O = 8$) entwickelt, fertigt er die Volumtheorie in wenigen Zeilen ab: „Einige Chemiker haben auch in der That bei vielen Elementen die Gewichte gleicher Maasse, gleicher Volumina auch als die Atomgewichte angenommen. Man ist dann aber genöthigt, einen Unterschied zwischen Atom und Aequivalent zu machen" u. s. w. Andere finden es sogar ganz überflüssig, die Anfänger in der Wissenschaft mit diesem in praktischer Hinsicht unwichtigen Unterschiede bekannt zu machen; so kommt z. B. im schwedischen Lehrbuche von Berlin (1860) über den Atombegriff nur Folgendes vor: „Die Bestandtheile der Molecule eines zusammengesetzten Körpers werden nicht selten Atome genannt. Das Wort Atom wird aber oft in etwas abweichender Bedeutung genommen." Ein in fraglicher Hinsicht sehr lehrreiches Beispiel liefern uns unter anderen die Lehrbücher von Strecker. Im anorganischen Theile (z. B. von 1851 und 1855) wird bei der sehr ausführlichen Entwicklung der stöchiometrischen Gesetze zur Erklärung der Aequivalente auch der Atomtheorie gedacht: „Die meisten Chemiker sind übereingekommen, den Atomen die relativen Gewichte der Aquivalente zu geben, und daher Atomgewichte und Aequivalentzahl als gleichbedeutend anzunehmen. Andere Chemiker haben einer anderen Ansicht (der Volumtheorie) den Vorzug gegeben, welche aber mit den jetzt bekannten Thatsachen in Widerspruch steht" u. s. w. Im Lehrbuch der organischen Chemie (z. B. IV. Aufl. 1863), nachdem der Verfasser sich der typischen Auffassung angeschlossen hat, wird zwischen Aequivalent und Atomgewicht scharf unterschieden, und von den aus physikalischen und chemischen Thatsachen entnommenen Gründen für die veränderten Atomgewichte eine ausführliche Erörterung geliefert. Dass man beinahe ohne Ausnahme dieselben Gründe auch zu Gunsten der Atomgewichte von Berzelius anführen könne, wird mit keinem Worte angedeutet.

33. Der Doppelstrich im H musste endlich dahin führen, dass sich, um die alte verlassene Atomtheorie wiederum zur Geltung zu bringen, nur der Ausweg fand, sie im schroffsten Gegensatze zum ganzen Systeme von Berzelius auftreten zu lassen. Was die Typentheorie proclamirte, klang wie eine fremde Sprache. Die

Volumatome selbst traten wenigstens in veränderter Tracht auf. In Gerhardt's H^2O wollte man nicht gern Berzelius HO sehen, und wenn es später in $H^2\Theta(H^2\Theta)$ überging, war es wiederum ein anderes als das alte H^2O oder HO. Allerdings lag ein wirklicher Grund vor, in Gerhardt's h oder $H=1$ und O oder $\Theta=16$ nicht mehr Berzelius $H=6{,}25$ $(=1)$ und $O=100$ (16) zu erkennen. Die Fessel, welche die freie Bewegung von Berzelius Atomen gehemmt hatte, war zerrissen, der Strich über dem H weggenommen und die Ziffer zum unverkennbaren Zeichen der Zweiheit hergestellt worden.

34. Man kann sich mit Recht wundern, dass Berzelius, der von der Richtigkeit der Volumtheorie so fest überzeugt war, sich zu der beschränkenden Annahme verleiten liess, dass gewisse Elementaratome nie getrennt wirken können. Obgleich ich schon im Vorigen diesen Gegenstand berührt habe, veranlasst mich seine besondere Wichtigkeit, ihn jetzt eingehender zu erörtern.

Was Berzelius selbst hierüber geäussert hat, giebt eigentlich gar keinen Aufschluss über die Gründe seiner Auffassungsweise. Es wird im Lehrbuche einfach als Thatsache mitgetheilt, dass „man mit Sicherheit noch keinen Fall kenne, wo nicht der Wasserstoff sich mit anderen Körpern nach paaren Atomen verbinde", dass „der Stickstoff stets zu Doppelatomen Verbindungen eingehe", dass „das Chlor sich nach Doppelatomen verbinde" u. s. f. Dass es sich anders verhalten könne, wird kaum in Frage gestellt. Die Annahme von Doppelatomen trat also als nackter Erfahrungsatz hervor, keineswegs als mehr oder minder wahrscheinliche Hypothese. — Es musste dieses seine bedingende Ursache haben.

35. Die flüchtigste Betrachtung des Entwickelungsganges von Berzelius Atomlehre lehrt uns die Ursache theils darin suchen, dass die Volumverhältnisse nur in Ausnahmsfällen zur unmittelbaren Bestimmung der relativen Zahl und Grösse der Atome dienen konnten, theils darin, dass Berzelius von Anfang an bei seinen Atomgewichtsbestimmungen den Sauerstoff als Einheit gewählt hatte.

„Obgleich die Volumtheorie", heisst es im Lehrbuche von 1818 (III, 42), „leichter als die Corpusculartheorie scheint durch Thatsachen bewiesen werden zu können, so ist doch die Anzahl von Fällen, welche hierbei zur Leitung dienen können, so gering, dass man aus einigen wenigen auf die vielen übrigen schliessen muss. Wir kennen nur zwei entschieden einfache Körper, welche in Gasform gemessen werden können, nämlich Sauerstoff und Wasserstoff." (Die Einfachheit des Stickstoffs und noch mehr die des Chlors war noch

zweifelhaft.) „Indirect lässt sich das Volum einiger Körper bestimmen, z. B. das des Kohlenstoffs. Die Corpusculartheorie hat vor der Volumtheorie den Vorzug, sich weiter zu erstrecken; aber sie hat sich auch eine Vorstellung davon zu machen, was ein Gas ist, und geht dann direct zur Volumtheorie über“ u. s. w. Auch wenn im Lehrbuche von 1845 (V, 1162) von den verschiedenen „Bestimmungsweisen der relativen Atomzahl von Grundstoffen in Verbindungen“ die Rede ist, kann Berzelius darunter keineswegs „dem Vergleich zwischen den Volumen der Grundstoffe in Gasform“ den ersten Platz einräumen, weil das Volumgesetz überhaupt „nur für die wenigen beständigen Gase (O, H, N, Cl) gilt, während z. B. die Gase des Schwefels, des Phosphors und des Quecksilbers von diesem Gesetze abweichen.“ Die Gewichtsverhältnisse, und darunter vor allem die verschiedenen Verhältnisse, nach denen sich ein Grundstoff mit Sauerstoff verbindet, mussten immer noch in der Mehrzahl von Fällen den entscheidenden Ausschlag geben.

36. Dass Berzelius bei der Berechnung der Atomgewichte von dem des Sauerstoffs ausging und dasselbe zur Einheit wählte, hat man mit Recht schon dadurch „gerechtfertigt gefunden, dass damals hauptsächlich nur die Sauerstoffverbindungen genauer bekannt waren“ (Handwörterb. 2. Aufl. II, 468). Lassen wir auch hier Berzelius selbst reden (Lehrb. von 1818, III, 99):

„Die Atomgewichte mit dem des Wasserstoffs zu vergleichen, bietet nicht nur keine Vortheile, sondern geradezu viele Ungelegenheiten, weil der Wasserstoff sehr leicht ist und selten in anorganische Verbindungen eingeht. Dagegen vereinigt der Sauerstoff alle Vortheile. Er ist so zu sagen der Mittelpunkt, um welchen sich die ganze Chemie dreht.“

Wenn man jetzt den Wasserstoff zur Einheit wählt, so wird gewöhnlich als Ursache angeführt, dass der Wasserstoff unter allen Elementen das leichteste ist. Die Atomzahlen werden deshalb möglichst klein und einfach erhalten, was bei Berechnungen von Vortheil ist.

Derartige Bequemlichkeitsgründe kamen hier nicht in Betracht. Es handelte sich nicht um die Reduction einer im Voraus gegebenen Reihe von Relationszahlen zu ihrer einfachsten Form. Die Relationszahlen mussten von Anfang an bestimmt werden. Berzelius wählte den Sauerstoff als Einheit, weil eben dieses Element vor anderen den natürlichen Ausgangspunkt darbot und weil die bei weitem meisten Atomgewichte unmittelbar aus den Verbindungen mit Sauerstoff bestimmt werden mussten.

Es kommt aber noch ein anderer sehr wichtiger Umstand hinzu. Der Streit über die Vorzüge des Wasserstoffs oder des Sauerstoffs als Einheit des Maasses betraf zur Zeit der eigentlichen Fest-

stellung der Atomgewichte nicht nur die blosse Wahl zwischen den beiden Elementen. Wenn man mit Dalton, Prout u. a. nach H=1 zählte, schrieb man das Wasser =HO, das Atomgewicht des Sauerstoffs =8. Berzelius musste der von ihm gewählten Einheit um so mehr treu bleiben, weil er, einer solchen Auffassung nachgebend, auch seine ganze Volumtheorie hätte opfern müssen.

37. Berzelius O=100 ergab H=6,25. In einfacher Reduction statt dessen H=1 und O=16 zu schreiben, war noch keinem Chemiker ernstlich eingefallen, wenn auch z. B. in der vierten Auflage des Lehrbuches sich diese Zahlen erwähnt finden.

Wäre diese scheinbar ganz bedeutungslose Veränderung von Berzelius selbst eingeführt worden, so würde es freilich niemals eingetroffen sein, dass seine Volumtheorie, kaum entstanden, ihre ganze Lebenskraft eingebüsst hätte, indem durch die Annahme der Doppelatome factisch derselbe Fehler begangen wurde, welcher in der Theorie Dalton's nur etwas deutlicher und bestimmter hervortrat.

38. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass es auf den allgemeinen Charakter eines chemischen Systems ganz ohne Einfluss ist, ob man dieses oder jenes Element zur Einheit der Atomgewichte wählt. Die Relation wird auf keine Weise verändert, mag man mit dem Wasserstoff, dem Sauerstoff, dem Chlor, dem Quecksilber oder anderen Grundstoffen als Einheit vergleichen. In diesem Falle sind die Bequemlichkeitsgründe wirklich berechtigt.

Leider wurde aber der Sauerstoff für Berzelius auch die Einheit der Aequivalente, das Maass „der relativen Gewichtsmenge, nach welcher ein Grundstoff vorzugsweise Verbindungen eingeht." (Lehrb. 5. Aufl. IV, 10.)

Das Wasser H^2O war eine unzweifelhaft gesättigte Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs. Aus volumetrischen Gründen ergab sich ebenso die Formel des Stickoxyduls N^2O. Die Menge von Wasserstoff oder Stickstoff, welche dem Sauerstoffatome als Aequivalenteinheit entsprach, waren zwei Atome. Die höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs boten bei Annahme derselben „in Verbindungen eingehenden Gewichtsmenge" die schönste Reihe dar: N^2O, N^2O^2, N^2O^3, N^2O^4, N^2O^5.

Die Ueberchlorsäure war der Uebermangansäure isomorph, die Formel Cl^2O^7 also entschieden richtig. Cl^2O^5, Cl^2O^3, Cl^2O folg-

ten mit Nothwendigkeit daraus; kurz: sämmtliche Sauerstoffverbindungen dieser Elemente schienen ohne Ausnahme für das stete Vereinigtsein zweier Atome zu zeugen. Verbindungen mit anderen Grundstoffen, z. B. die des Chlors oder Stickstoffs mit Wasserstoff, waren an sich zu keinem Urtheilsspruche berechtigt. HCl musste H^2Cl^2 geschrieben werden, weil schon das H^2O über das niedrigste Verbindungsgewicht des Wasserstoffs entschieden hatte. Die Doppelatome waren ein einfaches Resultat der Erfahrung geworden.*)

39. Nehmen wir dagegen den Wasserstoff als Maass der Aequivalenz oder des normalen („vorzugsweise“ obwaltenden) Sättigungsvermögens an, so kann über die Berechtigung der einfachen Formel HCl kein Zweifel bleiben. Die Wasserformel H^2O giebt dann direct zu erkennen, dass der Sauerstoff gerade das doppelte Sättigungsvermögen des Wasserstoffs besitzt. Ein Atom Sauerstoff entspricht zwei Einheiten, während nach Berzelius Ansicht das Wasserstoffatom der Hälfte der Einheit entsprach, oder, wie man sich ausdrücken musste, um nicht mit dem ganzen Atombegriffe in Widerspruch zu gerathen, zwei vereinigte Wasserstoffatome einem Einheitsatome entsprachen.

Die früher aufgestellte Forderung des Getrenntwerdens der Berzelius'schen Doppelatome lässt sich also auch eben so einfach folgendermaassen ausdrücken:

Wir müssen zur Einheit der Aequivalenz den Wasserstoff statt des Sauerstoffs wählen.

Es ist hier nicht, wie in Bezug auf die Einheit der Atomgewichte, die Wahl frei. Es handelt sich nicht mehr um blosse Relationszahlen, sondern um die absolute Anzahl von verschiedenen chemisch wirksamen Atomen, die zur gegenseitigen Sättigung nöthig ist. — Beim Messen der Aequivalenz der Atome lässt sich kein Element als Einheit anwenden, welches, wie der Sauerstoff im Wasser, zwei Atomen eines anderen gleichwerthig ist. Nur ein Körper, welchem der möglichst niedrige Verbindungswerth zukommt, kann bei Betrachtungen dieser Art als Einheit des Maasses dienen.

*) Wir werden im Folgenden sehen, wie man vom Wasserstoff als Einheit ausgehend, zu dem ganz entgegengesetzten Lehrsatze gekommen ist, nämlich zu dem, dass der Sauerstoff, welcher hier alles entscheidet, gar keinen Aufschluss geben könne in Bezug auf die Aequivalenz eines Elementes. Les extrêmes se touchent.

40. Wir begegnen hier zum ersten Mal dem für die neuere Chemie so ungemein wichtigen Begriffe der Sättigungscapacität der Elementaratome oder der Atomigkeit. Die Aequivalentgewichte O und H oder, wenn man mit Dalton, Gmelin und Anderen gar nicht von Volumatomen sprechen wollte, O=8 und H=1 waren davon nur die erste Andeutung. Der Begriff wurde aber noch höchst unklar und zum Theil ganz falsch aufgefasst. Dem Bestreben zu vereinfachen war das Sättigungsverhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu verwickelt erschienen, man ging von H^2O zum HO und schliesslich zum HO über, und gewann so wenigstens den Vortheil, dass sich die beiden Elemente chemisch gleichwerthig zeigten. Aber hierbei wurde derselbe Fehler begangen, wie wenn man, beim Feststellen der Sättigungscapacität der gewöhnlichen Phosphorsäure, diese Säure als einbasisch bezeichnet, weil sie zur Sättigung ein Atom Eisenoxyd erfordert, und in Folge dessen das Atomgewicht des Kaliumoxydes verdreifacht.

Es wird im Folgenden unsere Aufgabe sein, der allmählichen Entwicklung und der sehr verschiedenen Auffassung des Aequivalenzbegriffes Schritt für Schritt zu folgen. Für jetzt mag nur bemerkt werden, dass mit der veränderten Einheit des Vergleiches auch verschiedene ältere Ausdrücke in veränderter Weise aufgefasst werden müssen. So bezeichnen wir, wenn wir den Wasserstoff als Einheit des Atomwerthes **einatomig** nennen, den Sauerstoff als **zweiatomiges** Element. Damit wird das früher in Bezug auf den Sauerstoffgehalt ganz richtig einatomig genannte Kupferoxyd, CuO, das Oxyd eines zweiatomigen Metalls. Das Ammoniak, in dem der Stickstoff drei Atome Wasserstoff bindet, ist uns die Verbindung eines **dreiatomigen** Elementes, die Salpetersäure N^2O^5 die Verbindung eines **fünfatomigen** Stickstoffs u. s. w. Nach derselben Ausdrucksweise werden dagegen bei der älteren Schreibweise des Wassers Wasserstoff (H) ebensowohl wie Sauerstoff im Wasser, HO, einatomig, Stickstoff im Ammoniak, NH^3, wird dreiatomig, Stickstoff in der Salpetersäure, NO^5, fünfatomig, weil dieses Element zur Sättigung fünf Atome des einatomigen Sauerstoffs erfordert u. s. w.

Derartige Fragen waren zu Berzelius Zeit noch nicht angeregt. Bei dem steten Wechsel der Verbindungsverhältnisse der Elementaratome konnte von einer Aequivalenz in strengerer Bedeutung des Wortes kaum die Rede sein. Es handelte sich höchstens um die Aequivalenz der Säuren und Basen. So konnte man das Kaliumoxyd mit Eisenoxyd vergleichen, aber man suchte die

Ursache ihrer Verschiedenheit nur im Sauerstoffgehalte und fand dem zu Folge niemals Anlass, die Betrachtung auf die Metalle selbst auszudehnen. Wie wenig hinsichtlich des Systemes überhaupt die eigentliche Aequivalenz ins Gewicht fiel, tritt am deutlichsten hervor, wenn Berzelius im Lehrbuche (5. Aufl. I, 10, 13) die Ausdrücke Atomgewicht und Aequivalent, ohne einen bestimmten Unterschied hervorzuheben, beide mit dem s. g. Mischungsgewichte gleich stellt. Kein Wunder also, wenn sie später, nachdem das wahre Atomgewicht ganz verloren gegangen war, als verschiedene Namen derselben Sache aufgefasst wurden. Uebrigens findet man leicht, dass hier von den Ausdrücken Mischungsgewicht, Atomgewicht, Aequivalentgewicht nur im Sinne des allgemeinen Gebrauchs die Rede war. Berzelius versäumt nicht, den Unterschied zwischen Dalton's Aequivalent H=1 und seinem eigenen Atomgewichte H=$^1/_2$ auch hier hervorzuheben.

41. Bei der Feststellung des Atomgewichtes des Wasserstoffs und ähnlicher Elemente hatte Berzelius in den Volumverhältnissen eine wirklich „factische Anleitung" gefunden. Gmelin fand „die Annahme so kleiner Atome überflüssig und lästig" (Handb. I, 44) und zog vor „das Atomgewicht eines Elementes (H=1) willkürlich zu fixiren" (Handb. I, 41). Wir haben jetzt zu untersuchen, wie sich in den vielen Fällen, wo diese factische Anleitung nicht zu Gebote stand, die Anzahl der Atome in einer Verbindung bestimmen liess.

Bei wirklicher Einsicht von der Bedeutung der Volumatome liegt es nahe, anzunehmen, dass Metalloxyde, welche dem Wasser chemisch äquivalent sind, z. B. Kaliumoxyd, Calciumoxyd, Kupferoxyd u. s. w., auch dieselbe atomistische Zusammensetzung haben. Man schliesst von dem Bekannten zum Unbekannten, zieht seine Folgerungen aus Analogieen.

Gerhardt, welchem wir vor allem zur Ehre rechnen, dass er die Volumatomtheorie zur vollen Lebenskraft entwickelte, „liess für alle die Elemente, welche nicht im gasförmigen Zustande existiren, die chemische Analogie entscheiden, und halbirte so, indem er seine Principien mit möglichster Consequenz durchführte (was Berzelius nicht gethan hatte), auch die Atomgewichte der meisten Metalle." Nach dem Typus des Wasserstoffoxydes, H^2O, wurden also die genannten Metalloxyde K^2O, Ca^2O, Cu^2O u. s. w. geschrieben.

Berzelius wagte es nicht, das Princip der Volume in seinen äussersten Consequenzen durchzuführen. In so weit ist freilich die Bemerkung von Kekulé, dessen Worte ich eben citirt habe (Lehrb.

I, 84), vollkommen richtig. Aber für Berzelius existirten auch andere Principien, welche hier wenigstens mehr als hypothetische Analogieschlüsse erlaubten. Die Volumverhältnisse wären zu Rathe gezogen, wo sie ins Bereich der Erfahrung fielen; bei den nicht gasförmigen Körpern mussten die Gewichtsrelationen, die Neutralsalze, das Gesetz des Isomorphismus allein entscheiden.

So ergab z. B. die Menge des Sauerstoffs in der schwefligen Säure und in der Schwefelsäure (1 At., $1^1/_2$ At.) die Formeln SO^2 und SO^3, welche übrigens durch die Zusammensetzung der Salze dieser Säuren und durch die des Schwefelwasserstoffs hinreichehd bestätigt wurden. Aus dem Isomorphismus der Chromsäure mit der Schwefelsäure folgte weiter die Formel CrO^3, und daraus auch die des Chromoxydes, Cr^2O^3. Dieses Oxyd war mit dem Eisenoxyde isomorph, welches also auf dieselbe Weise oder Fe^2O^3 geschrieben werden musste und andererseits zur Formel des Oxyduls, FeO, führte. FeO,SO^3 ist isomorph mit den entsprechenden Salzen des Zinks, Magnesiums u. s. w. Die Formeln ZnO, MgO u. s. w. führen ungezwungen zu der nämlichen Formel der analogen Oxyde CuO, PbO u. s. w. Die Formel RO wurde somit der allgemeine Ausdruck für die bestimmt basischen Metalloxyde, also auch für das Kaliumoxyd, das Natriumoxyd, überhaupt für diejenigen Oxyde, welche in den Salzen ein Atom Wasser der Säurehydrate vertreten. Dieses Verhalten diente dann wieder der Annahme der zusammengezogenen Formel ĦO zur Stütze. K, Ca, Cu u. s. w. waren H^2 oder Ħ äquivalent.

Eine willkürliche Wahl principiell vermeidend, fand also Berzelius vor allem in dem Isomorphismus diese „factische Anleitung", welche durch die Volumverhältnisse beim Feststellen der Atomzahl im Wasser gegeben war.

Vor der Entdeckung Mitscherlich's schrieb Berzelius die Eisenoxyde FeO^2 und FeO^3, analog den Sauerstoffverbindungen des Schwefels, die Kupferoxyde CuO und CuO^2, und demgemäss das Kaliumoxyd KO^2 u. s. w., überhaupt die vorzüglich basischen Oxyde nach der Formel RO^2. Nicht der Einfachheit wegen, wie Dalton, Gmelin und Andere, sondern weil wirklich factische Gründe dafür sprachen, nahm er statt dieser Formel später die Formel RO an und halbirte damit die Atomgewichte der Metalle:

z. B. Fe=350(56) statt 700(112)
Ca=250(40) statt 500(80)
Cu=396.6(63.45) statt 793.2(126.9)
K=489(78.24) statt 798(156.48) u. s. w.

Die Allgemeingültigkeit der Wasserformel proclamirend gab nun endlich Gerhardt den fraglichen Metalloxyden die Formel R^2O, halbirte also noch einmal die Atomgewichte der Metalle und erhielt:

Fe=28(175)
Ca=20(125)
Cu=31.73(198.3)
K=39.12(245.5) u. s. w.

Wir wissen jetzt, dass der Analogieschluss Gerhardt's nur in sehr beschränktem Grade berechtigt war. Die Formeln und die Atomgewichte von Berzelius sind ja überhaupt als richtig erkannt worden, und nur bei den Alkalimetallen und dem Silber ist Ursache gefunden, die Gerhardt'sche Formel R^2O vorzuziehen. Eben bei den Oxyden dieser Metalle hatten weder der Isomorphismus noch andere factische Gründe mit Bestimmtheit entschieden, ob z. B. das zur Sättigung der Schwefelsäure, SO^3, erforderliche Kaliumoxyd der atomistischen Formel nach eher dem H^2O oder dem FeO entspräche. Ein einfacher Analogieschluss führte Berzelius zur Formel KO. Es hat sich aber, wie bei dem Analogieschluss von Gerhardt, auch hier gezeigt, dass diese Art zu schliessen nur zur Wahrscheinlichkeit, nie aber zur Entscheidung einer wissenschaftlichen Frage führen kann.

Wir kennen jetzt, vor allem durch die schönen Untersuchungen von Wurtz, den Unterschied zwischen ein- und zweisäurigen Basen, oder, wenn wir dieselbe Sache mit anderen Worten ausdrücken, zwischen ein- und zweiatomigen einfachen oder zusammengesetzten Radicalen. Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass sich K,Na ... mit H, CH^3, C^2H^5 ..., dagegen Ca, Fe, Cu ... mit (H^2), C^2H^4, C^3H^6 ... zusammenstellen lassen. K ist einatomig, Ca zweiatomig, K^2O entspricht dem H^2O, $C^4H^{10}O(C^2H^5)^2O)$..., CaO dagegen dem C^2H^4O ... Die Formel CaO von Berzelius, wonach Ca, dem H^2 (H) entsprechend, mit O äquivalirt, also, wenn wir nach H=1 zählen, zweiatomig wirkt, ist vollkommen bestätigt worden, die Formeln KO, NaO sind es dagegen nicht.

Weil Berzelius aber nie nach dem Wasserstoff als Einheit der Aequivalente zählte, konnte der Unterschied zwischen ein- und zweiatomig wirkenden Elementen und zusammengesetzten Radicalen nicht erkannt werden. Ca, Cu, Pb, K, H, Cl, J, entsprachen sämmtlich derselben Einheit des Maasses, oder dem, nach jetziger Ausdrucksweise einatomigen Sauerstoff O. Von mehr als einatomig, oder richtiger einäquivalentig wirkenden Elementen war niemals die Rede.

42. Die Erkenntniss von dem verschiedenen Verbindungswerthe der Elemente würde ziemlich bedeutungslos geblieben sein, wenn sie sich auf die einfachsten Verbindungen, wie H^2O, CaO, NH^3, N^2O^5, SO^3 beschränkt hätte, und wenn das Sättigungs-

gesetz nicht auch auf die höheren Verbindungsformen in Anwendung gebracht werden könnte. Wir bemerken also:

3) Es ist unsere Aufgabe geworden, von dem Sättigungsvermögen der Grundstoffe ausgehend, auch die Verbindungen höherer Ordnung zu erklären. So giebt uns zunächst die Zweiatomigkeit des Sauerstoffs Aufschluss über die rationelle Zusammensetzung der doppelt binären Amphidverbindungen.

43. Säuren, Basen und Salze sind seit alter Zeit bekannt gewesen. Man erkannte in Jenen Sauerstoffverbindungen entgegengesetzter Natur, und in den Salzen das neutrale Product ihrer gegenseitigen Verbindung, aber die hiermit gewonnene einfache Gesetzmässigkeit erlitt bald eine wichtige Ausnahme. Lange Zeit widerstrebend, musste endlich Berzelius die Existenz von sauerstofffreien Säuren und Salzen (Haloidverbindungen) zugeben, welche der Zusammensetzung nach den einfachen Amphidverbindungen (KCl z. B. dem KO), dagegen in Bezug auf die Eigenschaften den Amphidverbindungen zweiter Ordnung, z. B. KO, SO^3, entsprachen. Andere wollten die verlorene Regelmässigkeit wieder herstellen, indem sie alles ohne Ausnahme zu Haloidverbindungen umsetzten, und z. B. $K.SO^4$ statt KO,SO^3, $K.NO^6$ statt KO,NO^5 schrieben. Berzelius nahm die sonderbare Verschiedenheit zwischen Chlor und Sauerstoff als einfache Thatsache an, und liess die Ursache des verschiedenen Verhaltens, weil sie nicht erklärt werden konnte, unerklärt. Dass sie in der, wenigstens in rein atomistischer Hinsicht, verschiedenen Zusammensetzung des KCl^2 und KO zu suchen sei, vermochte er nicht zu erkennen, weil die gestrichenen Zeichen H, Cl die volle Nutzanwendung der Atomgewichte verhinderten. Nicht KCl^2 als solches, sondern KCl, oder endlich, nachdem bei seinen Schülern und Nachfolgern die wahren Atome der Wasserstoffgruppe ganz ausser Gebrauch gekommen waren, KCl wurde mit KO verglichen, und somit die verschiedene Zusammensetzung immer mehr in Schatten gestellt. Wie sich aber das Verbindungsstreben des Kaliums und des Wasserstoffs zum Chlor, und nicht minder die sehr verschiedenen Eigenschaften des HCl und des KCl durch die verschiedene electrochemische Natur des Wasserstoffs und des Kaliums erklärt hatten,

so war in dem nämlichen electrochemischen Gegensatze hinreichender Aufschluss gefunden worden über das Streben des Kalium- und des Wasserstoff-Oxydes sich mit den entsprechenden sauren Oxyden zu verbinden, so wie überhaupt über die verschiedene Natur der durch die Vereinigung zweier Oxyde entstehenden Substanzen. Man war mit dieser Aufklärung der rein qualitativen Verhältnisse zufrieden und liess den auffallenden Umstand, dass hier ein Zusammengesetztes, dort ein einfacher Körper dasselbe bewirkt, unberücksichtigt. Die quantitative Gesetzmässigkeit der Elementaratome war noch unverstanden und der hauptsächliche Grund der amphogenen Wirkungsart des Sauerstoffs noch nicht erkannt.

44. Wenn wir nun unsererseits, laut der im vorigen Abschnitte mitgetheilten Regel, die zusammengezogenen Formeln der Chloride auflösen, und somit z. B. $CaCl^2$, $FeCl^2$, $FeCl^6$, $C^2H^4Cl^2$, C^2H^5Cl, KCl, HCl, ClCl, WCl^6 und PCl^5, statt CaCl, FeCl, $FeCl^3$, C^2H^2Cl, C^4H^5Cl, KCl, HCl, Cl, WCl^3 und PCl^5 schreiben, so lässt sich die wesentlich verschiedene Zusammensetzung der entsprechenden Sauerstoffverbindungen nicht mehr verkennen.

So entspricht:

Calciumchlorid, $CaCl^2$	dem Oxyde	CaO
Eisenchlorür, $FeCl^2$	dem Oxydule	FeO
Eisenchlorid, $FeCl^6$	dem Oxyde	FeO^3
Aethylenchlorid, $C^2H^4Cl^2$	„ „	C^2H^4O
Kaliumchlorid, KCl	„ „	K^2O
Chlorwasserstoff, HCl	„ „	H^2O
Aethylchlorid, C^2H^5Cl	„ „	$(C^2H^5)^2O$
Freies Chlor, ClCl	dem Säureanhydride	Cl^2O
Wolframsuperchlorid, WCl^6	„ „	WO^3
Phosphorsuperchlorid, PCl^5	„ „	P^2O^5.

Wir bemerken sogleich, dass das Chlor, wie der als Einheit dienende Wasserstoff, überall einatomig, der Sauerstoff ohne Ausnahme zweiatomig auftritt. Was wir bisher in Bezug auf die Aequivalenz des Sauerstoffs aus der Wasserformel gefolgert haben, hat sich also weiter bestätigt. Ein Sauerstoffatom hat dieselbe Sättigungskraft wie zwei Atome Chlor, oder, wie man sich auch ausdrücken kann, es zeigt sich immer mit zwei Verwandtschaftseinheiten wirksam.

Indem wir bei jedem Elemente die aus der Zusammensetzung seiner Verbindungen sich ergebende Sättigungscapacität genau beachten, und dem zu Folge den früher beinahe ganz übersehenen Unterschied zwischen Sättigung und Neutralität, das heisst zwischen dem Zustande des Befriedigtseins in quantitativer und andererseits in ausschliesslich qualitativer oder electrochemischer Hinsicht überall scharf festhalten, müssen wir nicht nur die Chloride $CaCl^2$, $\acute{K}Cl$, HCl u. s. w., ihrer verschiedenen Eigenschaften ungeachtet, sondern mit demselben Recht auch die entsprechenden Oxyde sämmtlich als gesättigte Verbindungen ansehen, weil sie, jedes in seiner Art, dem Sättigungsgesetze der Grundstoffe auf die nämliche Weise gehorchen.

Dass mehrere Chloride, z. B. die schroff entgegengesetzten $\acute{K}Cl$ und HCl, sich ganz indifferent gegen einander verhalten, bestätigt die Annahme einer vollkommenen Sättigung.*)

Man müsste allerdings denselben gegenseitigen Indifferentismus auch bei den ebenfalls gesättigten Sauerstoffverbindungen erwarten, wenn man, wie es vormals immer geschah, nur die fertigen Verbindungen als solche in Obacht nehmen wollte. Aber bei der Kenntniss der Zweiatomigkeit des Sauerstoffs lässt sich das scheinbar unregelmässige Vereinigungsstreben der Oxyde ohne Schwierigkeit erklären.

45. Man braucht nur auf den sehr nahe liegenden Umstand aufmerksam zu werden, dass ein zweiatomig wirkendes Atom nicht nur, wie der Sauerstoff in den einfachen Oxyden, durch dasselbe elementare oder zusammengesetzte Radical (z. B. $\grave{C}a$, Fe, C^2H^4, oder $\acute{K}^2$, H^2, $2C^2H^5$), sondern auch ebensowohl durch zwei verschiedenartige Atome (K und Cl u. s. w.) zugleich gesättigt werden kann. Dieses zugegeben, lässt die alltägliche chemische Erfahrung erkennen, dass sich der Sauerstoff eben dadurch vor der grossen Mehrzahl der übrigen zweiatomigen Elemente auszeichnet, dass er mit besonderer Vorliebe zwei Atome entgegengesetzter Natur bindet. So ist das Calcium ganz wie der Sauerstoff ein zweiatomig wirkendes

*) Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass in mehreren Fällen der Ausdruck „Sättigung“ nur eine relative Gültigkeit hat. So zeigt das Eisen unverkennbar in den beispielsweise angeführten Verbindungen zwei besondere Sättigungsstufen, $\overset{''}{Fe}$ und $\overset{VI}{Fe}$. Dieser Gegenstand wird bei Besprechung der Atomigkeit weiter erörtert werden.

Element, aber dennoch kein Amphid, d. h. es zeigt nicht dieses besondere Streben, zwei verschiedene Atome zu binden.

Der Sauerstoff wirkt also als Amphid, erstens, weil er, als zweiatomiges Element, dieselbe Sättigungskraft besitzt, wie zwei selbstständig wirkende Einheitsatome, und zweitens, weil diese, wenn man so will, selbstständig gedachten Einheitsatome qualitativ, d. h. electrochemisch verschieden sind, also das eine sich am liebsten durch ein negatives, das andere durch ein positives Atom sättigt.

Die möglichst einfache Amphidverbindung, solchermaassen aufgefasst, wäre somit

$$\overset{+}{R}.\overset{-+}{O}.\overset{-}{R} \text{ oder graphisch } \overset{+}{\bigcirc}\overset{-}{\ominus}\overset{+}{\ominus}\overset{-}{\bigcirc}$$

mögen nun die beiden Radicale verschieden sein, wie z. B. im K.O.H, K.O.Cl, oder mag in die Amphidverbindung beiderseits dasselbe Radical eingehen, wie in die einfachen Oxyde H.O.H, Cl.O.Cl.

Nach der älteren Auffassung wäre aber die entsprechende Amphidverbindung:

$$\overset{+}{R}O, \overset{-}{R}O \text{ oder } \overset{+}{\bigcirc}\ominus\overset{-}{\bigcirc}\ominus$$

Der electrochemische Gegensatz, den man früher den einander bindenden Oxyden als solchen anrechnete, wird also, nach der modificirten electrochemischen Auffassung, einestheils den verschiedenen einfachen Elementen oder den diese vertretenden zusammengesetzten Radicalen, anderentheils dem doppelt wirkenden Sauerstoffatome, durch deren Vermittlung sie zusammengehalten werden, zugeschrieben.

46. Das Zusammentreten zweier Oxyde zur Bildung einer Amphidverbindung wäre demnach nur als eine Umlagerung der verschiedenartigen Atome aufzufassen. Ein Sauerstoffatom, welches in den einfachen Oxyden zwei Einheitsatome einerlei Art, entweder zwei getrennte einatomige oder ein zweiatomiges Radical bindet, hält nach der Reaction zwei verschiedene Atome zusammen, und zwar ist die Verbindung um so neutraler, je mehr die Radicale in der electrochemischen Reihenfolge, jenes auf der positiven, dieses auf der negativen Seite einander entsprechen.

Wenn also die Oxyde durch Aufnahme von Wasser in Hydrate übergeführt werden, so entstehen Amphidverbindungen, worin der

Wasserstoff, je nach der Natur des betreffenden Radicales, den positiven oder den negativen Platz einnimmt. Er wird somit auch um so leichter gegen andere Radicale ausgetauscht, je weniger seine eigene, schwach hervortretende electrochemische Kraft zum vollständigen Neutralisiren der entgegengesetzt wirkenden Substanz hinreicht. Kurz, das Hydrat wirkt als Basis oder Säure, wo immer das andererseits an Sauerstoff gebundene Radical entschieden positive oder entschieden negative Eigenschaften besitzt. Nur wo das Radical des Oxydes dieselbe unbestimmte Natur besitzt, wie Wasserstoff selbst, verhält sich das einfache Oxyd meist indifferent gegen Wasser, d. h. es geht nicht durch unmittelbare Aufnahme von Wasser in Hydrat über. So verhalten sich z. B. die ätherartigen Oxyde. Auch lässt sich dann der Wasserstoff der fertigen Hydrate nur schwierig gegen andere Radicale austauschen, wie z. B. das Verhalten der Alkohole zeigt.

47. Für Berzelius waren die Hydrate der oben angeführten Oxyde unmittelbare Verbindungen mit Wasser:

CaO, HO	HO, ClO
FeO, HO	HO, WO^3
$FeO^3, 3HO$	HO, PO^5
C^2H^2O, HO *)	$2HO, PO^5$
KO, HO	$3HO, PO^5$
C^4H^5O, HO	

Nach der obigen, veränderten Auffassungsweise wird das Kalkhydrat:

$$CaO\,,\,H^2O = Ca.\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix} \text{ oder } Ca.O^2.H^2.$$

Das zweiatomige Ca, das im Oxyde ein Atom Sauerstoff sättigt, bindet im Hydrate zwei verschiedene Sauerstoffatome, jedes aber nur zur Hälfte.

Auf ganz dieselbe Weise wird:

$$FeO\,,\,H^2O \text{ zu } Fe\,.\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix} \text{ oder zu } Fe.O^2.H^2,$$

*) Dieses Hydrat war freilich Berzelius noch unbekannt. Es wäre doch die angeführte Formel allerdings die wahre von Berzelius, als dem Chloride C^2H^2Cl entsprechend. Man sah sich später genöthigt, wegen der Zweisäurigkeit des Radicals bei verdoppelten Formeln $C^4H^4Cl^2$ und $C^4H^4O^2,2HO$ zu schreiben. Ich habe es überhaupt nicht nöthig gefunden, die Uebergangsformeln dieser Art hier weiter zu berücksichtigen.

und der Aethylenalkohol:

$$C^2H^4O, H^2O \text{ zu } C^2H^4.\begin{matrix}O.H\\O.H\end{matrix} \text{ oder zu } C^2H^4.O^2.H^2$$

Ebenso wird das Hydrat des sechsatomigen, früher bei O=1 dreiatomigen Eisenoxydes:

$$Fe O^3, 3H^2O \text{ zu } Fe.\begin{matrix}O.H\\O.H\\O.H\\O.H\\O.H\\O.H\end{matrix} \text{ oder zu } Fe.O^6.H^6.$$

Wo die am Sauerstoff gebundenen Radicale einatomig sind, muss sich natürlicher Weise, hier wie bei den entsprechenden Chloriden, eine Verkürzung durch zwei ausführen lassen.

So wird das Hydrat des Kaliumoxydes wegen der Halbirung des Kaliumatomes:

$$KO,HO = K^2O + H^2O = K^2.O^2.H^2 = 2(K.O.H),$$

welche Formel des Kalihydrates (K.O.H) dem Wasseratome H.O.H vollkommen entspricht.

Ebenso wird der Aethylalkohol:

$$C^4H^{10}O, H^2O = C^4H^{10}.O^2.H^2 = (C^2H^5)^2.O^2.H^2 \text{ zu } 2(C^2H^5.O.H)$$

Ferner die unterchlorige Säure:

$$H^2O, Cl^2O = H^2.O^2.Cl^2 \text{ zu } 2(H.O.Cl)$$

48. Aus dieser Auffassung folgt für die sauerstoffhaltigen Säuren, dass in ihnen nur die Sauerstoffatome amphogen wirken, welche der Wasserstoffmenge im Hydrate entsprechen. Den übrigen, mit dem mehratomigen Elemente vollständig verbundenen Sauerstoff müssen wir zum Radicale der Säure selbst führen und inniger damit verbunden denken, als die amphogen wirkende bewegliche Sauerstoffmenge.

Wir schreiben also die Wolframsäure:

$$H^2O, WO^3 = \begin{matrix}H.O\\H.O\end{matrix}WO^2 = H^2.O^2.WO^2,$$

und die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, bei möglichst vereinfachten Formeln:

a) $H^2O, P^2O^5 = H^2.O^2.P^2O^4 = 2(H.O.PO^2)$

b) $2H^2O, P^2O^5 = H^4.O^4.P^2O^3$

c) $3H^2O, P^2O^5 = H^6.O^6.P^2O^2 = 2(H^3.O^3.PO) = \begin{matrix}H.O\\H.O\\H.O\end{matrix}PO.$

49. Bekanntlich stellte Berzelius den Satz auf, dass der Sauerstoff nie in zusammengesetzte Radicale eingehe, und diess, obgleich das Benzoyl, dessen Entdeckung er mit so grosser Freude begrüsst

hatte, von Liebig und Wöhler als sauerstoffhaltiges Radical, $C^{14}H^5O^2$, in die Wissenschaft eingeführt war. Berzelius wollte die so eben durch die Radicaltheorie hergestellte Uebereinstimmung zwischen der organischen und der anorganischen Chemie nicht wieder durch Annahme von sauerstoffhaltigen Radicalen verlieren. Es erschien ihm überflüssig und sogar ungereimt, solche Radicale in den anorganischen Säuren anzunehmen, z. B. in der Schwefelsäure, SO^3, eine andere gut ausgeprägte Säure (die schweflige Säure SO^2) als Radical. Berzelius war nie gezwungen, von der inneren Constitution der Säuren zu sprechen: die Säure als solche vereinigte sich mit Wasser oder metallischen Basen; in der freien Säure, im Hydrate, im Salze, überall fand sich, so weit es sich experimentell entscheiden liess, derselbe unveränderte Atomcomplex wieder.

Will man aus der Zweiatomigkeit des Sauerstoffs seine amphogene Wirkungsart consequent herleiten, so muss die Ansicht von Berzelius, wie aus den angeführten Beispielen einleuchtet, unbedingt fehlerhaft erscheinen. Wir finden uns genöthigt, sogar in sämmtlichen Säuren, die unterchlorige Säure fast allein ausgenommen, zusammengesetzte Radicale, und in der Mehrzahl der Säuren die Gegenwart von Sauerstoff als wesentlichem Bestandtheil des Radicals anzunehmen.

50. Wie die eigentlichen, chemisch wirksamen Säuren die Hydrate (die Amphidverbindungen mit Wasserstoff) dieser negativen Radicale (Säureradicale) sind, so müssen wir die Säureanhydride als Oxyde derselben Radicale auffassen.

Wie z. B. das positive Hydrat $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{O.H}{O.H}$ dem negativen $\genfrac{}{}{0pt}{}{H.O}{H.O}WO^2$ entspricht, so entsprechen die wasserfreien Verbindungen (die Anhydride) CaO und $WO^2.O$ einander vollkommen. — Wie sich die Formel der unterchlorigen Säure H.O.Cl in der einbasischen Phosphorsäure $H.O.PO^2$ wiederholt, so müssen auch die Anhydride einerlei Art sein: Cl.O.Cl und $PO^2.O.PO^2$.

Kalk und wasserfreie Schwefelsäure verbinden sich sehr schwierig mit einander, Aethyloxyd ist in hohem Grade indifferent. Dieser gegenseitige Indifferentismus der meisten Anhydride musste immer sehr eigenthümlich erscheinen, weil eben bei Körpern dieser Art, wie CaO und SO^3, C^4H^5O und PO^5, ein besonders starkes Vereinigungsstreben zu erwarten war. Berzelius begnügte sich nicht

mit dem Erfahrungssatze, dass zwischen wasserfreien Körpern selten eine chemische Wirksamkeit stattfindet (Lehrb. 5. Aufl. I, 466), sondern suchte die Erklärung in der nothwendig vor sich gehenden Umlagerung der Atome bei Vereinigung zweier Anhydride. „Die relative Lage, welche die Atome in der isolirten Säure haben, erhält sich mit einer gewissen Kraft, die durch die Verbindungskraft zwischen Säure und Basis überwunden werden muss. Der Vorzug des Wassers liegt in dessen Eigenschaft, bei niedrigen Temperaturen flüssig zu sein, und leichter als die meisten anderen Oxyde substituirt werden zu können." (Lehrb. 5. Aufl. I, 458.)

Wir brauchen diese Erklärung von Berzelius nicht zu verändern, aber wir können jetzt die Art der Umlagerung bei Entstehung der Amphidverbindung aus den einfachen Anhydriden in unserer Formelsprache ausdrücken. Wir wissen, dass der amphogen wirkende Sauerstoff die festen Punkte bietet, „welche die Säure gegen die Basis richtet" und können uns also den Vorgang folgendermaassen vorstellen.

In den Hydraten sehen wir die erste Stufe der wahren Amphidverbindungen, in welchen der Sauerstoff zwei electrochemisch wirklich verschiedene Radicale zusammenhält. Bei Gegenwart eines Hydrates entgegengesetzter Natur ist nur ein einfacher Umtausch nothwendig, um einerseits ein neutrales Salz, andererseits das ebenfalls neutrale Wasser hervorzurufen, die relative Lage der Sauerstoffatome braucht dabei nicht verändert zu werden.

$$Ca^{O.H}_{O.H} + {}^{H.O}_{H.O}SO^2 = Ca^{O}_{O}SO^2 + 2(H.O.H).$$

Wenn aber $CaO + SO^3$ in $Ca^{O}_{O}SO^2$ übergeht, so müssen die zwei, jedes mit seinem Grundstoffe vollständig verbundenen Sauerstoffatome ihre Wirksamkeit in soweit verändern, dass sie sich nachher beide amphogen verhalten. Das Radical der Säure muss sich geltend machen.

Wir müssen also bei der jetzigen vollständigeren Kenntniss der Anhydride diese Körperklasse schärfer, als es vormals geschah, von den wasserstoffhaltigen, leicht in Salze sich umsetzenden Säuren und Basen unterscheiden.

51. Die atomistische Auffassung erklärt uns ferner die wichtige Lehre von der Sättigungscapacität der Säuren und Basen.

Man hat die streng gesetzmässigen Verhältnisse bei Entstehung der Neutralsalze früh entdeckt, sie beinahe eben so früh in ihrer durchgreifenden Bedeutung erkannt, aber erst spät auf ihre letzte Ursache verweisen können.

Die Analyse der verschiedenen Amphidverbindungen hatte zu der Regel geführt, dass zur Entstehung eines neutralen Salzes für jedes Aequivalent Sauerstoff im basischen Oxyde ein Aequivalent der Säure zugegen sein müsse. Weil die Basen der Formel RO die bei weitem wichtigsten waren, liessen sich die Säuren somit als einbasisch bezeichnen. Nur die Phosphorsäure, dann die phosphorige Säure und die Arsensäure zeigten ein eigenthümlich abweichendes Verhalten. Man musste die Existenz von dreibasischen und bei Kenntniss der b-Modification der Phosphorsäure auch die von zweibasischen Säuren zugeben, in denen sich drei oder zwei Aequivalente Wasser durch Metalloxyde ersetzen liessen. Den gewöhnlichen Salzen, RO,SO^3; RO,NO^5 u. s. w. reihten sich also aus schwierig einzusehenden Gründen die Salze $2RO, PO^5$ und die $3RO, PO^5$ an. Streng genommen war die Regel selbst ebenso unerklärlich, wie ihre nur der Seltenheit wegen mehr auffallenden Ausnahmen.

Noch mehr schien sich die einfache Regelmässigkeit der Aequivalentformeln zu verlieren, als besonders die wichtigen Untersuchungen von Liebig bei den meisten Chemikern die Ansicht befestigt hatten, dass mehrere von Alters her bekannte, organische und anorganische Säuren als zweibasisch statt einbasisch aufgefasst werden müssten. Diese Ansicht liess sich beim Schreiben nach Aequivalenten nur durch Verdoppelung der älteren Formeln durchführen. Um das leichte Entstehen von sauren Salzen und Doppelsalzen der Schwefelsäure zu erklären, schrieb man statt $HO,SO^3 + RO,SO^3$, indem man die beiden Theile zusammenschlug, HO,RO,S^2O^6 ($2RO,S^2O^6$), ebenso bei der Kohlensäure $2RO,C^2O^4$. Formeln dieser Art waren eigentlich dem Systeme von Berzelius vollkommen fremd.*) Die Entwicklung der Wissenschaft hatte doch ihre Einführung unerlässlich gemacht.

---

*) Die beiden hiernach beinahe überall verbundenen Atome der Schwefel- und der Kohlenstoffgruppe (S^2,C^2) erinnerten allerdings an die früher nie getrennten, jetzt zu einem zusammengefallenen Atome der Wasserstoffgruppe. Berzelius H^2O,SO^3 ging zu HO,SO^3, jetzt endlich zu H^2O^2,S^2O^6 über. Der anfängliche Fehler der Atomtheorie strebte auf diese Weise sich zu verbessern.

52. Gehen wir zu Berzelius Atomformeln zurück, überall aber, wie wir es im Vorhergehenden gethan haben, nach einfachen Atomen zählend, und desswegen auch die Wirkungsart derselben in etwas veränderter Weise auffassend, so erklärt sich alles.

Schon Berzelius ganz unveränderte Formel der Schwefelsäure, H^2O,SO^3, lehrt uns, wenn wir auf den vertretbaren Wasserstoff besondere Rücksicht nehmen, dass zwei Atome Wasserstoff bei Entstehung von Salzen zu ersetzen sind. Wir können also die Säure zweibasisch nennen, weil sie zwei basische oder electropositive Atome*) (Metalle oder Radicale der Wasserstoffgruppe) zur Sättigung gebraucht. Aber der wahre Grund ihrer Bibasicität tritt erst deutlich hervor, wenn wir auch beim Sauerstoff die streng atomistische Auffassung anwenden, und demnach die Säure $H^2.O^2.SO^2$ schreiben. Die zweibasische Natur der Schwefelsäure erklärt sich dann aus der Zweiatomigkeit des Sulfurylradicals SO^2.

Von der Salpetersäure H^2O,N^2O^5 würde ganz dasselbe gelten, auch sie wäre, als $H^2.O^2.N^2O^4$, zweibasisch zu nennen, wenn wir uns nicht die hier mögliche Verkürzung durch zwei zutrauten. Wir haben nicht mehr mit an einander gefesselten Atomen zu thun, wir schreiben die Formel $H.O.NO^2$, und erklären das Unvermögen der Salpetersäure, saure Salze zu bilden, aus der entschiedenen Einatomigkeit des negativen Nitrylradicals NO^2.

Die ein-, zwei- und dreibasischen Phosphorsäuren: H^2O, P^2O^5; $2H^2O$, P^2O^5; $3H^2O$, P^2O^5 zeigen sich bei veränderten Formeln: $H.O.PO^2$; $H^4.O^4.P^2O^3$; $H^3.O^3.PO$, als ein-, vier- und dreibasisch; weil die verschiedenen Säureradicale PO^2, P^2O^3, und PO den Werth von ein, vier oder drei Einheitsatomen besitzen.

Es sind aber Beispiele genug gegeben, um den allgemeinen Satz thatsächlich zu begründen, dass die Sättigungscapacität der Säuren auf der Sättigungscapacität des Säureradicals beruht.

53. Man kann diesen wichtigen Grundsatz auch bei den Aequivalentformeln nutzbar machen. Wenn also Kolbe die Salpetersäure $HO,NO^4.O$, die Schwefelsäure $2HO,S^2O^4.O^2$, die Phosphorsäure $3HO,PO^2.O^3$ schreibt, und somit das Nitryl, NO^4, als einatomiges

*) „Wir bedienen uns häufig der Adjectiva basisch und sauer, anstatt der gleich bedeutenden aber längeren Worte electropositiv und electronegativ.“ (Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. I, 140.)

Radical von dem zweiatomigen Sulfuryl, S^2O^4, und dem dreiatomigen Phosphoryl, PO^2, genau unterscheidet, so erklärt er auf ganz dieselbe Weise die verschiedene Sättigungscapacität der fraglichen Säuren. Es tritt als Regel hervor, dass sich in den beiden Gliedern der Amphidverbindung immer dieselbe ausserradicale Sauerstoffmenge findet. Aber die Ursache dieser Regelmässigkeit bleibt unerklärt.

Wenn man bei der Formel $H.O,NO^4.O$ das Vorhandensein der beiden extraradicalen Sauerstoffatome zu erklären sucht, so liegt die Annahme nahe, dass zwei und zwei Sauerstoffatome nicht getrennt wirken, sondern immer ein gemeinschaftliches Ganze bilden. Man schreibt dann, indem man durch Θ den doppeltwirkenden Sauerstoffcomplex bezeichnet, die Säure $H.Θ.NΘ^2$ und findet in der so erhaltenen Formel die neuere atomistische Formel wieder. Auch auf diesem Wege gelangt man zu Berzelius Atomgewichten zurück und zugleich zu der ausgebildeten atomistischen Auffassung der Amphidverbindungen.

Bekanntlich bezeichnet man gewöhnlich die neuen Atomgewichte auf diese Weise. Um die Aequivalentzahl des Wasserstoffs H=1 (Berzelius H = zwei Mal $^1/_2$) nicht zu verändern, schreibt man die Mischungsgewichte der Sauerstoffgruppe verdoppelt, wie Θ, S, C. Da es aber mit sehr wenigen Ausnahmen keinen Unterschied giebt zwischen diesen Atomgewichten und den von Berzelius gegebenen, so habe ich es zweckmässiger gefunden, auch die von ihm benutzten Zeichen unverändert zu behalten. Die gestrichenen Buchstaben sind allenfalls da von Nutzen, wo es sich um zwei verbundene Atome handelt, z. B. bei Fe, Al, Hg, die übrigen werden wohl mit der Uebergangsperiode verschwinden. — Es ist fehlerhaft, wenn man bei atomistischer Auffassung die Aequivalentzeichen H=1, O=8, u. s. w. noch weiter benutzt und wie es in den Lehrbüchern eine Zeit lang geschah, typisch $\left.\begin{matrix}C^4H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$, $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$ u. s. w. schreibt. Entweder muss man mit Kolbe consequent die alte Schreibweise anwenden (C^4H^3O,HO u. s. w.), oder bei atomistischer Schreibweise auch nach wahren Atomen zählen.

54. Erörtert man den Einfluss, welchen der basische Bestandtheil eines Neutralsalzes auf die Zusammensetzung desselben ausübt, so muss jetzt zwischen ein- und mehrsäurigen Basen ebenfalls schärfer unterschieden werden, als es vormals geschah, weil, ausser den Alkalien, die ganze Menge der früher einatomigen Basen der Formel RO, atomistisch aufgefasst, zweiatomig (zweisäurig) wirken müssen.

Uebrigens werden aus denselben Gründen die früher zweiatomigen Basen jetzt vieratomig (viersäurig), die meisten früher dreiatomigen jetzt sechssäurig.

Beispiele dieser Art sind die schon früher angeführten:

$$K.O.H,\ Ca.O^2.H^2,\ C^2H^4.O^2.H^2,\ Fe.O^6.H^6$$

und weiter folgende:

$$NH^4O,HO = 2(NH^4.O.H)$$
$$SnO^2,2HO = Sn.O^4.H^4$$
$$BiO^3,3HO = 2(Bi.O^3.H^3)$$
$$C^6H^5O^3,3HO = 2(C^3H^5.O^3.H^3)$$
$$AlO^3,3HO = Al.O^6.H^6.$$

Dem zweibasischen Schwefelsäuresalz $H^2.O^2.SO^2$ entspricht das zweisäurige Kalksalz $Ca.O^2.2NO^2$, dem dreibasischen phosphorsauren Salz $H^3.O^3.PO$ das dreisäurige Wismuthsalz $Bi.O^3.3NO^2$ $(BiO^3,3NO^5)$.

$$SnO^2,2SO^3 \text{ wird ebenso} = Sn.O^4.2SO^2$$
$$FeO^3,3SO^3 = Fe.O^6.3SO^2,$$
$$FeO^3,3NO^5 = Fe.O^6.6NO^2\ *)$$

Die Sättigungsgesetze der Säuren und Basen sind also ganz einerlei Art. Nur sind die basischen Radicale viel häufiger einfache Körper (positive Metalle), und, wenn sie zusammengesetzt sind, wie z. B. die organischen Vertreter der positiven Elemente, CH^3, C^2H^5, C^2H^4, C^3H^5, oder die anorganischen NH^4, $5NH^3.Co$ nur ganz ausnahmsweise sauerstoffhaltig, wie das Uranyl UrO^2, und das Antimonyl SbO. **)

55. Bei dem Versuche, die gesetzmässige Zusammensetzung der Amphidverbindungen zu erklären, sind wir auf die Sättigungscapacität der Radicale hingewiesen. Die Radicale sind meist selbst zusammengesetzt, es bleibt uns also noch übrig, auch über die innere Natur dieser wichtigen Vertreter der Elementarkörper und über den wahren Grund ihrer verschiedenen Sättigungscapacität Auskunft zu suchen. Wir dürfen uns nicht begnügen, sie als nackte Ergebnisse der Erfahrung in ihren Verbindungsformen zu verfolgen.

*) Es ist über das wahre Atomgewicht des Eisens (28,56 oder 112) in späterer Zeit viel geschrieben, aber, wie es mir immer vorgekommen ist, ganz ohne Noth. Die 6-atomigen Eisenoxydsalze von Scheurer-Kestner dienen nur zur weiteren Bestätigung von Berzelius Atomzahl, Fe=56, Fe=112. (Vgl. z. B. Zeitschr. f. Chem. V, 129; VI, 75, 543.)

**) $UrO^3,HO = UrO^2.O^2.H^2$. — $SbO^3,HO = 2(SbO.O.H)$

Wie man die Sättigungscapacität der Säuren und Basen auf die der Radicale, deren Verbindungen sie sind, zurückführt, so muss sich die Sättigungscapacität der Radicale endlich auf die der Elemente selbst zurückführen lassen. Die Ausführung dieses einfachen Analogieschlusses ist der grosse Triumph der heutigen Chemie. Man hat sich endlich gefragt, was ist die Sättigungscapacität der Grundstoffe?

Es könnte befremdend scheinen, dass noch keine zwanzig Jahre verflossen sind, seitdem man das erste Mal diese scheinbar so nahe liegende Frage aussprach. Wer aber die Entwicklungsgeschichte der Wissenschaft gehörig beachtet, sieht die Ursache leicht ein. Ehe man diese Frage aufstellen konnte, musste man die Wichtigkeit der Antwort in ihrem ganzen Umfange verstehen lernen. Ehe man die rechte Antwort finden konnte, musste man über eine Fülle von chemischen Erfahrungen zu verfügen haben, welche hinsichtlich der Verbindungen der Elemente das Gesetzmässige in dem scheinbar Zufälligen erkennen liess.

56. Zur Erörterung dieser Frage wählen wir die Sättigungscapacität des Schwefels und zum gelegentlichen Vergleich diejenige der Phosphorsäure.

Die Existenz der drei Salze: KO,PO^5; $2KO,PO^5$ und $3KO,PO^5$, wurde Veranlassung zwischen der ein-, zwei- und dreibasischen Phosphorsäure zu unterscheiden. Man suchte die Ursache der verschiedenen Zusammensetzung der Verbindungen in der inneren Natur der Säure selbst, indem man den verschiedenen Modificationen der Säure eine verschiedene Sättigungscapacität zuerkannte. Als Einheit des Vergleiches hatte man das Kaliumoxyd oder gleichwerthige Oxyde gewählt; AlO^3, PO^5 war immer noch eine Verbindung der dreibasischen Säure.

Dass man später bei der Erkennung der Säureradicale eine besondere Ursache des verschiedenen Verhaltens der Säuren ausfindig machte, kommt hier nicht in Betracht.

Von den beiden wichtigsten Verbindungen des Schwefels (SO^3 und SO^2) bezeichnete man zwar die Schwefelsäure als dreiatomig, die schweflige Säure als zweiatomig, weil sie drei und zwei Atome Sauerstoff enthalten. Es fiel aber Niemanden ein, von einer verschiedenen Sättigungscapacität des Schwefels zu reden, oder aus den gegebenen Verbindungen auf das Element selbst (wie im vorigen Falle von den Salzen oder den Verbindungen zweiter Ordnung auf die Säure selbst) zurückzugehen. Man sprach nicht

von verschiedenen Modificationen des Schwefels, die entweder drei oder zwei Atome Sauerstoff oder gleichwirkender Elemente binden.

Wenn wir nun die bei der Phosphorsäure in Anwendung gebrachten Schlussfolgerungen auch in Bezug auf den Schwefel durchzuführen suchen, so müssen wir erstens als Einheit des Vergleiches (wie man dort das Kaliumoxyd dem Aluminiumoxyde vorzog) den Wasserstoff anstatt des Sauerstoffs wählen (weil $O = 2H$, wie $\dot{Al}O^3 = 3KO$). Statt 3- und 2-atomig muss man also den Schwefel 6- und 4-atomig nennen. Ferner legen wir diesen verschiedenen Verbindungsformen eine viel grössere Bedeutung als vormals bei. Wir erklären, dass der Schwefel in SO^3 ganz anderer Art sei, als der Schwefel in SO^2. Jener hat die Sättigungscapacität 6, d. h.: in allen Verbindungen, die sich aus der gegebenen Sauerstoffverbindung herleiten (wie andere Salze aus dem Kalisalze der Phosphorsäure), muss dasselbe Vermögen 6 Einheitsatome zu binden sich unbedingt geltend machen. In den Verbindungen dagegen, die mit der schwefligen Säure correspondiren, hat sich die Sättigungscapacität erniedrigt. Der Schwefel bindet jetzt nur 4 Einheitsatome, wie die zweibasische Phosphorsäure sich nur mit 2 statt mit 3 Atomen des Oxydes RO verband.

Von einer solchen Auffassung konnte kaum die Rede sein, so lange die genannten Säuren unter den Verbindungen des Schwefels ganz vereinzelt da standen. Seitdem wir aber auf die Radicale der Säuren aufmerksam geworden sind, sehen wir, dass sich die Sechs- und Vieratomigkeit des Schwefels in mehr als einem Falle bewährt.

Schreiben wir also, statt HO,SO^3, $\begin{matrix} H.O \\ H.O \end{matrix} SO^2$ oder, um die Bedeutung des Schwefelatomes als Grundlage der ganzen Verbindung noch stärker hervorzuheben, $\overset{VI}{S}.O^2 \begin{matrix} O.H \\ O.H \end{matrix}$, so tritt das Hydrat (sowie die ganze Zahl der Salze), als neue sechsatomige Verbindung hervor, die sich von der freien Säure $\overset{VI}{S}O^2.O$ wesentlich unterscheidet. Die der Säure entsprechende Chlorverbindung SO^2Cl^2 (früher, um nicht den gegebenen Säurecomplex aufzulösen, mit verdreifachter Formel, $2SO^3+SCl^3$) wird ein weiterer Beleg für die sechsatomige Natur des Schwefelatoms und andererseits für das Vermögen der Verbindung SO^2 als Radical aufzutreten. Sind wir endlich mit den organischen

Derivaten der Schwefelsäure bekannt geworden, in welchen die Sauerstoffatome sich theilweise durch kohlenstoffhaltige Radicale haben vertreten lassen, so erkennen wir als zweifellos, dass sich das Schwefelatom S durch das Streben 6 Einheitsatome zu binden oder durch die Sättigungscapacität 6 besonders auszeichnet. Solches zeigt z. B. die Methylschwefelsäure, $H.O.SO^2.CH^3$ oder $\overset{vi}{S}.\begin{array}{l}O.H\\ O^2\\ CH^3\end{array}$, in welcher das eine von den im Hydrate amphogen wirkenden Sauerstoffatomen durch das einatomige Methylradical vertreten wird, wesshalb auch das neue gepaarte Radical $SO^2\frown CH^3$ einatomig wirken muss.

Wenn wir auf ähnliche Weise die schweflige Säure und deren Derivate studiren, und so z. B. neben der freien Säure SO^2 oder $SO.O$ die Salze $\begin{array}{l}R.O\\ R.O\end{array}SO$ oder $S.\begin{array}{l}O.R\\ O\\ O.R\end{array}$, das Chlorthionyl $SOCl^2$ oder $SO\begin{array}{l}Cl\\ \\ Cl\end{array}$, die methylschweflige Säure $H.O.SO.CH^3$ oder $S.\begin{array}{l}O.H\\ O\\ CH^3\end{array}$, das Jodmethylsulfin $S\begin{array}{l}3(CH^3)\\ J\end{array}$ kennen gelernt haben, so müsssen wir freilich auch die Vieratomigkeit des Schwefels als thatsächlich bewiesen ansehen.

Es muss jetzt eine sehr leichte Aufgabe sein, das zweibasische Radical der Schwefelsäure zu erklären.

Das Sulfuryl ist eine Verbindung des sechsatomigen Schwefels, in dem vier seiner Atomeinheiten gesättigt, zwei aber ungesättigt und desshalb immer noch chemisch wirksam sind. Die besondere electrochemische Natur des Schwefelatomes bewirkt, dass diese beiden Atomeinheiten, wie uns die Erfahrung zeigt mit entschiedener Vorliebe, ganz wie die Mehrzahl der ein- und zweiatomigen Grundstoffe, den amphogen wirkenden Sauerstoff binden. Dass sie sich beide in den so entstehenden Amphidverbindungen negativ (sauer) verhalten, ist aus dem negativen Charakter der das Ganze constituirenden Elemente erklärlich.

Von den Sauerstoffatomen der wasserfreien Schwefelsäure SO^3 ist also das eine loser gebunden und gegen zwei einatomig wirkende Atome, wie 2(O.R), 2Cl u. s. w. leicht austauschbar. Die beiden übrigen, am mehratomigen Schwefel fester gebundenen Atome bilden

damit ein selbstständiges Ganze, ein zusammengesetztes Radical mit seinen Amphidverbindungen, Haloidverbindungen u. s. w.

Man könnte sich als möglich denken, dass noch ein Sauerstoffatom auf dieselbe Weise beweglich würde. Wir erhielten dann eine neue Säure, deren Radical SO 4 amphogene Sauerstoffatome binden, also vierbasisch wirken müsste, wie $H^4.O^4.\overset{VI}{SO}$ oder $\overset{VI}{SO}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}$

Eine solche Säure existirt aber, so viel wir wissen, nicht. Fungirt SO als Radical, so bleibt die Sättigungscapacität bei 4 stehen. Wir erhalten die normale Säure des 4-atomigen Schwefels, die zweibasische schweflige Säure.

Es liesse sich endlich eine sechsbasische Schwefelsäure oder eine vierbasische schweflige Säure denken, in welcher der Schwefel selbst als Radical aufträte: $H^6.O^6.\overset{VI}{S}$ oder $H^4.O^4.\overset{IV}{S}$. Aber wenn solchermaassen die ganze Menge des Sauerstoffs im Radicale verloren gegangen ist, so erniedrigt sich die Sättigungscapacität noch mehr. Der als selbstständiges, negatives Radical (einfach als Element) auftretende Schwefel wirkt wie der Sauerstoff selbst nur zweiatomig und mit besonderer Vorliebe amphogen, z. B. im $K.\overset{''}{S}.H$; $K.\overset{''}{S}.\overset{V}{As}S^2$...

Die ausgebildeten Aequivalentformeln der fraglichen Säuren, oder $2HO,S^2O^4.O^2$ und $2HO,S^2O^2.O^2$, führen auf dieselbe Weise zur Sechs- und Vieratomigkeit des Schwefels. Diese wurde sogar aus Formeln dieser Art durch Kolbe abgeleitet. Nur wird in sämmtlichen mehratomigen Verbindungen überall S^2 statt S geschrieben, weil der Schwefel in den Amphidverbindungen noch als einatomig wirkend angenommen wird.

57. Ich habe dieses Beispiel mit Absicht gewählt und etwas vollständiger durchgeführt, um mit einem Male meine Auffassung des wichtigen Gegenstandes darzulegen. Die dadurch gewonnenen Resultate können wir folgenderweise zu verallgemeinern suchen:

Ein zusammengesetztes Radical erster Ordnung nennen wir eine jede, besonders innige Verbindung eines mehratomigen Elementes, gewöhnlich mit Sauerstoff oder Wasserstoff, in welcher zum vollen Erreichen einer gewissen Sättigungsstufe des Elementes noch eine oder mehrere Atomeinheiten übrig sind, die sich besonders

leicht durch den amphogen wirkenden Sauerstoff oder durch Haloide, Stickstoff . . . sättigen.

Weil mehrere Elemente, wie der Schwefel, verschiedene Sättigungsstufen zeigen, die leicht in einander übergehen und nach den Umständen eine jede für sich maassgebend sein können, so müssen nicht nur Verbindungen zweier Elemente *verschiedener Zusammensetzung* wie SO^2 und SO, als Radicale von ganz *derselben Sättigungscapacität* auftreten können, sondern auch in anderen Fällen umgekehrt Radicale *verschiedener Sättigungscapacität dieselbe Zusammensetzung* zeigen. So kennen wir ein 3- und ein 5-atomiges Kakodyl, $AsMe^2$.

Zeigt dagegen die höhere oder höchste Verbindungsstufe eines mehratomigen Elementes eine besonders grosse Stabilität, so tritt der beim Schwefel vorausgesetzte, aber nicht stattfindende Fall ein, dass nämlich die Zersetzung eines Radicales das Entstehen eines anderen Radicales von erhöhter Sättigungscapacität veranlasst und umgekehrt. Die Radicale der a- und c-Phosphorsäuren, PO^2 und PO, entstehen leicht aus einander, je nachdem das eine Sauerstoffatom intra- oder extraradical, vollständig gebunden oder amphogen wirkend auftritt. Die Sättigungscapacität der $H.O.PO^2$, sowie der $H^3.O^3.PO$ weist immer auf denselben fünfatomigen Phosphor hin.

58. Die dritte Modification der Phosphorsäure, die nach atomistischer Schreibweise vierbasisch erscheint, $H^4.O^4.P^2O^3$, giebt ein Beispiel eines Radicales, in welches *mehr als ein Atom* des mehratomigen als Grundlage dienenden Elementes eingeht. Ihre Entstehung aus den zweimetallischen c-phosphorsauren Salzen giebt schon einigen Aufschluss über die Constitution des Radicales. Die alte Reactionsformel $2KO,HO,PO^5—HO=2KO,PO^5$ wäre atomistisch

geschrieben: $$\begin{matrix} \acute{K}^2H.O^3.PO \\ \acute{K}^2H.O^3.PO \end{matrix} - H^2O = \left.\begin{matrix} \acute{K}^2.O^2.PO \\ \acute{K}^2.O^2.PO \end{matrix}\right\} O = \acute{K}^4.O^4.P^2O^3,$$ d. h.

beim Austreiben des Wassers, zu welchem zwei Atome der ganzen Verbindung nöthig sind, giebt es wegen der sehr entschiedenen Fünfatomigkeit des Phosphors keinen anderen Ausweg die vollständige Sättigung zu behaupten, als indem ein vorher extraradicales Sauerstoffatom auf einmal zwei Phosphoratome bindet und also die Entstehung eines neuen vieratomigen Radicales hervorruft.

Wir müssen in mehreren Fällen, und zwar besonders bei den verschiedenen Modificationen der anorganischen Säuren, dergleichen *durch Sauerstoff*

zusammengehaltene Complexe von einfacheren Radicalen, also zwei oder mehrere Atome des mehratomigen Elementes enthaltend, annehmen. So erscheint z. B. das Kalisalz der löslichen Wolframsäure, $KO,4WO^3$, atomistisch als $K^2.O^2.W^4O^{11}$. W^4O^{11} muss aber $= 4WO^2 + O^3$ gedacht werden, d. h. 4 Atome des gewöhnlichen Wolframsäureradicales, WO^2, werden durch 3 Atome Sauerstoff zu einem neuen zweibasischen Radicale zusammengebunden.

59. Viel häufiger binden zwei oder mehrere Atome eines mehratomigen Elementes ohne Vermittelung des Sauerstoffs einander selbst.

Nur auf diese Art kann man sich die paarweise auftretenden Metallatome der Eisenoxydgruppe zusammengehalten denken. Fe^2 oder Fe muss sechsatomig wirken, weil zwei Atome des vieratomigen Eisens, entsprechend dem Schwefel in SO^2, wie FeO^3 dem SO^3 entspricht, mit je einer Atomeinheit einander binden: Fe͡.Fe=Fe. Das Radical des Eisenoxydes, $Fe.O^3$, ist also ganz normal zusammengesetzt, der Complex zweier Atome wirkt als neues Element, als besondere Modification des Eisens. Im Uranyloxyde, $UrO^2.O$, bildet das zusammengesetzte Radical R, wie das einfache S in SO^3 in inniger Verbindung mit zwei Atomen Sauerstoff, ein neues Radical mit einer um vier Einheiten erniedrigten Sättigungscapacität.

60. Vor allen anderen Elementen ist der Kohlenstoff durch dieses bedeutungsvolle Vermögen ausgezeichnet, vermittelst Aneinanderbindung mehrerer Atome neue Radicale oder, wenn man so will, neue Grundlagen zu Radicalen verschiedener Art hervorzurufen. Besonders diesem beinahe unbegrenzten Vermögen des Kohlenstoffs verdankt die organische Chemie ihren wunderbaren Reichthum an Verbindungsformen.

Wie also aus dem einfachen Kohlenstoffatome C mit H^3 ein einatomiges positives Radical, das Alkoholradical Methyl, mit O dagegen das zweiatomige Kohlensäureradical Carbonyl entsteht, so geben zwei combinirte Atome, C͡.C=C, mit H^5 das Aethyl C^2H^5 oder H^3C͡.CH^2, mit H^3 und O das Acetoyl OC͡CH^3, mit O^2 das Radical der Oxalsäure C^2O^2 oder OC͡.CO u. s. w., eben so drei verbundene Atome C͡.C͡.C=C^3 mit H^7 das Propyl C^3H^7, mit H^5 das Glyceryl C^3H^5 u. s. w. Hiermit erklären sich die homologen Reihen der Kohlenstoffradicale.

Es lässt sich nun denken, dass von den an einander gebundenen Kohlenstoffatomen ein oder mehrere zweiatomig (wie C in CO)

wirken. Die Sättigungscapacität des ganzen Complexes muss sich dann erniedrigen; z. B. $\overset{IV}{C}.\overset{II}{C}.\overset{IV}{C}$. würde $\overset{VI}{(C^3)}$ statt $\overset{VIII}{(C^3)}$ ergeben. Vielleicht aus diesem Grunde wirkt C^3H^5 als Allyl einatomig.

Aber die Erniedrigung der Sättigungscapacität kann auch darauf beruhen, dass sich die Kohlenstoffatome sämmtlich oder theilweise mit mehr als einer Atomeinheit binden. Das 6-atomige (statt 14-atomige) C^6 in den Phenylverbindungen kann so am einfachsten erklärt werden.

61. Wie zwei oder mehrere Kohlenstoffatome mehr oder minder vollständig einander binden, so können auch verschiedene mehratomige Elemente auf dieselbe Weise in Verbindung treten.

Im Cyan z. B. muss man annehmen, dass C und N vollständig bis auf eine noch rückständige Atomeinheit einander binden. CN wirkt nur einatomig. C und N können sich aber auch, wie man es ausdrücken könnte, normal oder nach dem gewöhnlichen Gesetze der Homologie, d. h. mit je einer Atomeinheit binden; CN wirkt im Methylamin $H^3C\frown.NH^2$ fünfatomig oder in den Salzen $H^3C\frown.NH^3Cl$ siebenatomig. Wenn auf dieselbe Weise Kohlenstoff und Schwefel, $\overset{IV}{C}$ und $\overset{VI}{S}$, zu einem neuen Ganzen zusammentreten, so muss der so entstandene Complex achtatomig wirken = $\overset{VIII}{CS}$; z. B. in der Methylschwefelsäure $H.O.O^2S\frown.CH^3$ u. s. w.

62. Wir können somit diejenigen Radicale gepaart nennen, welche zwei oder mehrere Atome desselben oder verschiedener mehratomiger Elemente als Grundlage enthalten. Es sind dieses die zusammengesetzten Radicale zweiter Ordnung.

Die eigenthümliche Festigkeit, mit welcher die mehratomigen Elemente einander selbst, sowie zum Theil auch die zur weiteren Sättigung dienenden ein- und zweiatomigen Elemente (wie H, O, Cl) binden, ist die erste Bedingung der Existenz von zusammengesetzten Körpern, welche sich wie einfache Elemente verhalten. Dass ein, zwei oder mehrere Atomeinheiten ausnahmsweise vorzüglich leicht den amphogen wirkenden Sauerstoff oder das halogene Chlor zur Sättigung aufnehmen, oder mit anderen Worten, dass das Ganze als ein-, zwei- oder mehratomiges Radical auftritt, muss, wie bei den Radicalen erster Ordnung, z. B. der SO^2, der besonderen electrochemischen Natur der mehratomigen Elemente angerechnet werden.

Nicht nur das Radical der Methylschwefelsäure $O^2S\frown.CH^3$, sondern auch das Acetoyl $OC\frown.CH^3$, das Aethyl $H^3C\frown.CH^2$, sogar

das Eisen Fe (Fe͡.Fe) im Eisenoxyde u. s. w. können also als gepaarte Radicale aufgefasst werden.

63. Um die durch Chlor entstehenden Substitutionsproducte zu erklären, nahm Berzelius die Essigsäure als gepaarte Verbindung an, den bereits bekannten gepaarten Schwefelsäuren entsprechend. Als man später die wahre Bedeutung der beiden Paarungscomponenten einsah, öffnete sich damit der Weg zur endlichen Erkenntniss der allgemeinen Verbindungsgesetze des Kohlenstoffs und folglich auch derjenigen der übrigen Elemente. Die Entwicklung der ganzen neueren Chemie ist mit der Entwicklung von Berzelius Paarungstheorie aufs engste verknüpft.

Berzelius Paarungsformel der Essigsäure $HO.C^2O^3 \frown C^2H^3$ wird nach atomistischen Grundsätzen geschrieben: $H.O.CO \frown CH^3$, sie fällt also mit unserer jetzigen rationellen Essigsäureformel völlig zusammen.

64. Man kann nun auch nach etwas veränderter Ausdrucksweise die gepaarten Körper als Substitutionsproducte von den Verbindungen erster Ordnung der mehratomigen Elemente betrachten, in welchen ein oder mehrere Atome H oder O durch zusammengesetzte Radicale vertreten werden.

Wenn z. B. im Methyl, CH^3 ein At. H durch Methyl substituirt wird, so entsteht das Aethyl, $CH^2.CH^3$. Durch Wiederholung derselben Substitution entsteht das Propyl $CH^2.CH^2.CH^3$, welches also methyl-methylirtes Methyl oder äthylirtes Methyl $CH^2.C^2H^5$ ist. Man nimmt dann ein einziges Atom als Grundlage der ganzen Verbindung an, und hat nur die verschiedenen daran gebundenen Complexe als Wasserstoff oder Sauerstoff substituirend zu unterscheiden.

Die allgemeinen Resultate, zu welchen man nach dieser Auffassung gelangt, sind ganz dieselben, wie nach der im vorigen gegebenen. Die Sättigungscapacität der Elemente entscheidet über die Zusammensetzung und Verbindungskraft des Ganzen. Die gepaarten Verbindungen lösen sich, je nach Belieben, in entferntere oder nähere Componenten, bis zu den einfachen Elementaratomen auf.

Wenn man also, wie es gewöhnlich geschieht, z. B. das Methylamin als Substitutionsproduct des Ammoniaks auffasst, in dem ein

Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten wird, $NH^2.CH^3$ oder $N^{H^2}_{CH^3}$, so wird dadurch nur mit anderen Worten ausgesagt, dass der Stickstoff nicht nur im Ammoniak drei Wasserstoffatome bindet, sondern überhaupt vielfach drei Atomeinheiten zur Sättigung beansprucht, mögen diese einfach wirkenden oder mehratomigen Elementen angehören.

Man könnte allerdings das Methylamin auch als Substitutionsproduct des Methylwasserstoffs, CH^4, betrachten, worin das Amid NH^2 ein Wasserstoffatom vertritt, und somit $C^{H^3}_{NH^2}$ statt $N^{CH^3}_{H^2}$ schreiben. Dass man die letztere Formel vorzieht, rührt von derselben Ursache her, welche Berzelius zur Annahme der gepaarten Ammoniake führte. Berzelius schrieb das Methylamin $CH^2\frown NH^3$*) und erklärte so das Vermögen derartiger Körper, wie das Ammoniak selbst mit Säuren Salze zu geben. Wenn man aber das Verbindungsstreben der Körper aus den Grundstoffen selbst herzuleiten sucht, so muss das chemisch Wirksame in das Stickstoffatom verlegt werden, welches nicht nur, wie im Ammoniak oder dessen Derivaten dreiatomig, sondern gelegentlich auch fünfatomig auftritt, während der vieratomig wirkende Kohlenstoff keine weitere Verbindungskraft zu besitzen scheint. Man nimmt desswegen den Stickstoff als Grundlage der Verbindung an, bezeichnet, jetzt wie früher, obgleich in etwas verschiedener Auffassung, das Methylamin und ähnliche Körper als Derivate des Ammoniaks, oder auch als Verbindungen des dreiatomigen Stickstoffs.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich die Methylschwefelsäure, nach der vorher gegebenen Formel $S.O^2 \begin{matrix} O.H \\ \\ CH^3 \end{matrix}$ geschrieben, als eine Verbindung des sechsatomigen Schwefels oder, wenn man hier von SO^3, wie im vorigen Falle von NH^3, als Grundform ausgeht, als ein organisches Derivat der Schwefelsäure betrachten.

Eine solche typische Auffassung, oder das Herleiten der gepaarten Körper aus einfacheren als Grundformen oder Typen dienenden Verbindungen der mehratomigen Elemente durch Sub-

*) Oder würde es so geschrieben haben.

stitution von O oder H gegen zusammengesetzte Radicale, giebt ganz besonders bei Anwendung der Aequivalentgewichte den unbedingt einfachsten Ausdruck für das allgemeine Verbindungsgesetz, auf welchem die Zusammensetzung beruht. So erklären sich die Methylschwefelsäure, $S^2O^4.C^2\acute{H}^3.\acute{O}$, die Essigsäure, $C^2O^2.C^2\acute{H}^3.\acute{O}$, das Methylamin $NH^2.C^2\acute{H}^3$ u. s. w. ungemein leicht als Substitutionsproducte ihrer Grundformen oder Typen S^2O^6, C^2O^4, NH^3 (Kolbe).

65. Es könnte hiernach scheinen, dass es, wie man auch die Formeln schreiben und ihre Bedeutung in Worten ausdrücken mag, keinen Unterschied mehr gebe zwischen gepaarten und nicht gepaarten Verbindungen, weil sie alle ohne Ausnahme demselben Sättigungsgesetze gehorchen. Auch Berzelius nahm keine wirklich verschiedene Verbindungsart, sondern nur einen eigenthümlich festen Zusammenhang in den gepaarten Verbindungen an, und nannte diejenigen Verbindungen höherer Ordnung gepaart, welche sich zu den Amphiden und Haloiden wie Radicale verhielten. Es waren ja nur andere Angriffspunkte, an welche sich die Paarlinge anlegten. (Vgl. 10.) Bei der jetzt weit häufigeren Anwendung von Radicalformeln bleibt uns nur um so mehr wichtig, die inniger verbundenen Bestandtheile des Radicales von den ausser denselben wirkenden Atomen zu unterscheiden.

In der Schwefelsäure zeigten sich vier durch O^2 repräsentirte Atomeinheiten unverkennbar fester gebunden. In der Methylschwefelsäure ist noch eine fünfte Atomeinheit, CH^3, in dieselbe innigere Verbindung mit dem Schwefelatome getreten. SO^2 und $SO^2.CH^3$ nennen wir Radicale dieser Säuren. Ob wir die Radicale höherer Ordnung (welche, wie hier das Methylsulfuryl, als Grundlage zwei oder mehrere mehrwerthige Atome oder als nähere Componenten schon zusammengesetzte Radicale enthalten) mit dem besonderen Namen gepaart bezeichnen oder nicht, ist freilich gleichgültig, obgleich es zum grossen Vortheil gereichen muss, schon durch die Benennung gepaarte Schwefelsäuren diese besondere Klasse von Schwefelsäurederivaten von der Säure selbst, wie von deren salzartigen sauren Verbindungen, den Aethersäuren, unterscheiden zu können. Wir dürfen aber jedenfalls die Radicale als solche nicht ausser Acht lassen, weil sich ihre quantitative Zusammensetzung aus dem allgemeinen Sättigungsgesetze aufgeklärt hat. Wir haben jetzt wie vormals die Haloid- und Amphidverbindungen der zusammengesetzten Radicale mit den entsprechenden der anorganischen Elemente zu vergleichen, und ausserdem hat sich das Bereich ihrer Verbindungen um ein bedeutendes erweitert gezeigt. So finden wir Anlass anzunehmen, dass der dreiatomige Stickstoff als Extraradical dem amphogenen Sauerstoff analog wirkt. Da aber, hier wie sonst, nur von relativen Unterschieden die Rede ist, so können allerdings Fälle eintreffen, wo die Grenze zwischen extra- und intraradical wirkenden Atomen nur schwierig ein für alle Mal festgestellt werden kann, wie z. B. in Bezug auf das Chlor in der Monochloressigsäure. Wir werden im Folgenden zu dieser Frage zurückkehren.

66. Mit der Erörterung der Paarungserscheinungen hat unsere Darstellung der durch die Erfahrung der letzten Jahrzehende bereicherten Atomlehre von Berzelius ihr erstes Ziel erreicht.

Auf dem Grunde der Volumatomtheorie bauend, haben wir das ganze chemische Lehrgebäude unserer Tage Schritt für Schritt aus den älteren Lehrsätzen sich entwickeln sehen, indem wir überall das neue Princip der Atomigkeit oder der Sättigungscapacität der Grundstoffe consequent durchführten.

Ich habe nicht die Absicht gehabt, hier streng der historischen Entwicklung zu folgen oder genau anzugeben, was durch die verschiedenen Chemiker zur Lösung des vorliegenden Problemes geleistet worden ist. Auch habe ich ihre verschiedene Auffassung der thatsächlichen Ergebnisse nicht darlegen wollen. Es wird mir im Folgenden Anlass genug geboten, wenigstens die wichtigeren Entdeckungen mit den daraus gezogenen Folgerungen in ihrer geschichtlichen Reihenfolge zu berühren. Für jetzt war meine einzige Aufgabe, den vielleicht bisher gar zu wenig berücksichtigten innigen Zusammenhang zwischen der alten Theorie von Berzelius und der unserer jetzigen Erfahrung besser entsprechenden Theorie darzulegen.

In Bezug auf die Atomgewichte erkannten wir in dem von Berzelius gegebenen Systeme eine wahre Volumatomtheorie, woraus die Vertheilung der Elemente in zwei Gruppen, die des Wasserstoffs und die des Sauerstoffs, sich von selbst ergab. Hinsichtlich der Verbindungsfähigkeit der Atome mussten wir aber seine Annahme eines Niegetrenntseins zweier Atome der Wasserstoffgruppe unberechtigt finden, oder, mit anderen Worten, den Wasserstoff statt des Sauerstoffs als Einheit des Verbindungswerthes oder der Aequivalenz annehmen. Die Zweiatomigkeit oder der zwei Atomeinheiten entsprechende Verbindungswerth des Sauerstoffs war somit eine gegebene Thatsache. Wir erklärten daraus seine Eigenschaft amphogen zu wirken, mussten aber dann die Formeln der Amphidverbindungen etwas verändert auffassen, und in den meisten Säuren zusammengesetzte Radicale annehmen, in welchen wir die Ursache ihrer Sättigungscapacität suchten, bis wir zuletzt die Radicale selbst, mochten sie einfacher oder complicirter zusammengesetzt sein, in der Sättigungscapacität der Grundstoffe ihre Erklärung finden sahen.

Die Erkenntniss des Principes der Atomigkeit oder der verschiedenen Verbindungswerthe der Grundstoffe ist also das Neue in der s. g. neueren Chemie.

67. Kolbe's Theorie, welche sich übrigens auf der Höhe der Wissenschaft befindet, nimmt fortwährend mit Berzelius den

Sauerstoff (oder den verdoppelten Wasserstoff) als Einheit der Aequivalente an, und lässt also eben bei diesem Elemente für die Verbindungen höherer Ordnung keine atomistische Erklärung zu. Es zeigt sich hieraus am besten, dass sogar die in Bezug auf die Amphidverbindungen ganz unveränderte electrochemische Auffassung sich mit den allgemeinen atomistischen Grundsätzen sehr gut vereinigen lässt.

68. Es ist schon angedeutet, dass sich Berzelius Aequivalentformeln leicht in die entsprechenden atomistischen oder vollständiger rationellen umsetzen lassen. Im Nachfolgenden sollen noch einige Beispiele der Art gegeben werden.

Wir fassen zuerst die einfachen **Regeln der Ueberführung** kurz zusammen.

1) **Die Aequivalente der Wasserstoffgruppe werden in die einfachen Atome aufgelöst.**

2) **In den Amphidverbindungen**, bei welchen allein die Veränderung wesentlich wird, **entscheidet die Zahl der vertretbaren Atomeinheiten von Wasserstoff oder Metall über die Menge von amphogen wirkenden Sauerstoffatomen. Was übrig bleibt, gehört dem Radicale der Säure oder, wenn der Wasserstoff den negativen Platz einnahm, demjenigen der Base.**

3) **Man verkürzt mit zwei, wenn es möglich und wenn es nicht die von anderswo gewonnene Erfahrung verbietet.**

69. Es wird also z. B. der **Kalieisenvitriol:**

$$KO,SO^3+FeO,SO^3+6HO=\acute{K}^2.O^2.SO^2+Fe.O^2.SO^2+6H^2O.$$

Auch die Doppelverbindung kann hier aus der Atomigkeit der Grundstoffe, d. h. atomistisch, erklärt werden, wenn man nur die basischen Bestandtheile zusammenführt und die Zweiatomigkeit des Eisens gehörig beachtet:

$$\acute{K}^2Fe.O^4.2SO^2+6H^2O,\ \text{oder:}\ \begin{matrix} \acute{K}\,.\,O\ SO^2 \\ \overset{\prime\prime}{Fe}\,.\,\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \\ \acute{K}\,.\,O\ SO^2 \end{matrix} +6H^2O$$

Ebenso der **Alaun:**

$$KO,SO^3+AlO^3,3SO^3+24HO=\acute{K}^2.O^2.SO^2+Al.O^6.3SO^2+24H^2O$$

oder vollständig atomistisch aufgefasst:

$$\overset{\prime}{K}{}^2Al.O^8.4SO^2 + 24H^2O = \overset{vi}{Al}\begin{matrix} \overset{\prime}{K}.O & \\ O & SO^2 \\ O^4 & .\,2SO^2 \\ O & SO^2 \\ \overset{\prime}{K}.O & \end{matrix} + 24H^2O.$$

Ferner der **W a g n e r i t**:

$$3MgO,PO^5 + MgFl = Mg^3.O^6.2PO + MgFl^2$$

oder zusammengezogen:

$$Mg^4.\begin{matrix}O^6.2PO\\Fl^2\end{matrix} = Mg^2.\begin{matrix}O^3.PO.\\Fl\end{matrix}$$

Ebenso der **A p a t i t**:

$$3(3CaO,PO^5) + CaFl = 3(Ca^3.O^6.2PO) + CaFl^2 = Ca^5.\begin{matrix}O^9.3PO.\\Fl\end{matrix}$$

Es wäre also dieses der rationelle Ausdruck einer gemischten Haloid- und Amphidverbindung. — So lange es noch ähnliche Doppelverbindungen giebt, bei denen die Ursache des Zusammentretens der Verbindungen im Dunkeln liegt, kann es vorläufig genügen, wenn man bei der atomistischen Erklärung der Verbindungen erster Ordnung*) stehen bleibt. Doch wird die Aufgabe der streng wissenschaftlichen Forschung sein, die atomistische Auffassung, so weit es nur möglich ist, auszudehnen.

70. Als Beispiele der veränderten Schreibweise führen wir ferner einige S i l i c a t e an und wählen ohne Bedenken für die Kieselsäure die Formel SiO^2.

W o l l a s t o n i t: $\dot{C}a^3\dddot{S}i^2 = CaO,SiO^2 = Ca.O^2.SiO$, ist also das normale Silicat, dem neutralen Carbonate $Ca.O^2.CO$ vollkommen entsprechend.

O l i v i n: $2MgO,SiO^2 = Mg^2.O^4.Si$, ist also ebenfalls eine normale Kieselverbindung, in der aber die ganze Sauerstoffmenge amphogen wirkt.

Eine entsprechende Kohlenstoffsäure, in welcher das Element selbst als Radical functionirt, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. Doch könnte man sie allerdings in einigen s. g. basischen Verbindungen annehmen, z. B. wenn man die Formel des Malachits $2CuO, CO^2 + aq$ oder atomistisch: $Cu^2.O^4.C + aq$ schreiben wollte. Doch fehlt es nicht an Gründen, eher das Wasser als Vertreter der Säure zu betrachten und demnach die Formel $CuO,CO^2 + CuO,HO$ oder $Cu^2.O^4.\begin{matrix}H\\CO\\H\end{matrix}$ vorzuziehen. Nach derselben Auffassung wäre

*) Bei Annahme des immer doppeltwirkenden Sauerstoffs sind, wie von selbst folgt, z. B. $K.O.NO^2$, $K^2.O^2.SO^2$ u. s. w., ebensowohl wie KCl, $CaCl^2$ u. s. w. als Verbindungen erster Ordnung aufzufassen.

die Kupferlasur, $2(CuO,CO^2)+CuO,HO=\overset{H}{Cu^3}.O^6.2CO$. Die typischen Formeln (z. B. nach Wurtz' Leçons S. 185) $\left.\begin{matrix}2Cu\\CO\end{matrix}\right\}O^3$ und $\left.\begin{matrix}\overset{H}{Cu^3}\\2CO\end{matrix}\right\}O^6+aq$, oder atomistisch $Cu^2O.O^2.CO$ und $Cu^3O.O^4.2CO+aq$ scheinen mir eine mehr gezwungene Ansicht über die Bindung der Metallatome einzuschliessen.

Bei der grossen Menge von Doppelsilicaten verschiedener Art ist die wahre atomistische Constitution schwieriger zu entscheiden.

So schreibt sich der Anorthit:

$$CaO,SiO^2 + AlO^3,SiO^2 = \begin{matrix}Ca.\\Al.\end{matrix}O^8.Si^2,$$

also als Doppelsalz der 4-basischen Kieselsäure, entsprechend dem Alaun unter den Verbindungen der zweibasischen Schwefelsäure.

Der Granat:

$$3[2CaO,SiO^2] + 2AlO^3,3SiO^2 = Ca^6.O^{12}.Si^3 + Al^2.O^{12}.Si^3$$

wäre als ein anderes Doppelsalz derselben Säure: $= \begin{matrix}Ca^3.\\Al.\end{matrix}O^{12}.Si^3$.

Der Labrador:

$$CaO,SiO^2 + AlO^3,2SiO^2 = Ca.O^2.SiO + Al.O^6.Si^2O = \begin{matrix}Ca.\\Al.\end{matrix}O^8.Si^3O^2.$$

Man kann hierbei annehmen, dass drei durch Sauerstoff zusammengebundene Kieselatome als Radical wirken, also eine Säure desselben Baues wie die Polyäthylenalkohole bilden.

Der Orthoklas:

$$2KO,3SiO^2 + 2AlO^3,9SiO^2 = K^4.O^4.Si^3O^4 + Al^2.O^{12}.Si^9O^{12} = \begin{matrix}K^2.\\Al.\end{matrix}O^8.Si^6O^8.$$

Ausser den fünf zur Bindung der Kieselatome dienenden Sauerstoffatomen wären 3 At. vollständig, jedes an sein Kieselatom, gebunden. Die Silicate wären also entweder normale Doppelsalze, worin die mehratomigen Metalle den Zusammenhang des Ganzen vermitteln, oder auch Polysilicate, worin der Sauerstoff zwei oder mehrere Kieselatome an einander bindet.

Es sind aber diese Formeln zum Theil noch rein hypothetisch. Die Lagerung der Sauerstoffatome kann in mehreren Fällen sehr verschieden aufgefasst werden. So hindert z. B. gar nichts, dass auch im Radical des Aluminiumoxydes ein Wechsel möglich sei. Wenn man also annehmen wollte, dass, gleich wie im Diaspor, $AlO^3,H^2O=AlO^2.O^2.H^2$, das Aluminium, an zwei At. Sauerstoff gebunden, zweisäurig wirke, so würde der Anorthit $= \begin{matrix}Ca.\\AlO^2.\end{matrix}O^4.2SiO$, also ein Doppelsalz der gewöhnlichen, 2-basischen Kieselsäure, ebenso der Granat $= \begin{matrix}Ca^3.\\AlO^2.\end{matrix}O^8.Si^3O^2$, also eine Verbindung derselben Säure, wie sie

im Labrador $\overset{Ca.}{\underset{Al.}{}}O^8.Si^3O^2$ enthalten ist. Wollte man dagegen im Aluminiumoxyd das 4-säurige AlO als Radical annehmen, so würden sich die Formeln auf ganz andere Weise gestalten. Endlich weiss man nicht, welchen Antheil am Zusammenbinden der Kieselatome der Sauerstoff und welchen das mehrsäurige Metall nimmt. Es ist z. B. in dem Säureradical des Labradors Si^3O^2 keineswegs a priori gegeben, dass nur der Sauerstoff den Zusammenhang bewirke. Wenn hier, wie im Granat, die basischen Metalle die 3 Kieselatome zusammenhalten, so wäre das Mineral nicht länger das Salz einer Polykieselsäure, sondern ein gewöhnliches Doppelsalz der 2-basischen und der 4-basischen Säure.

Bei unserer noch sehr ungenügenden Kenntniss der Kieselverbindungen könnte es dem zu Folge zweckmässiger scheinen, die Formeln derselben bis auf weiteres rein empirisch zu schreiben, also ohne Angabe der näheren Radicale, z. B.

$$\begin{aligned} \text{Anorthit} &= CaAlSi^2O^8 \\ \text{Granat} &= Ca^3AlSi^3O^{12} \\ \text{Labrador} &= CaAlSi^3O^{10} \\ \text{Orthoklas} &= \acute{K}^2AlSi^6O^{16} \text{ u. s. w.} \end{aligned}$$

Es wären dieses Formeln derselben Art, wie die von Wurtz vorgeschlagenen typischen, z. B.:

$$\text{Anorthit: } \left.\begin{matrix} Si^2 \\ Al \\ Ca \end{matrix}\right\} O^8, \quad \text{Granat: } \left.\begin{matrix} Si^6 \\ Al^2 \\ Ca^6 \end{matrix}\right\} O^{24} \text{ u. s. w.}$$

Sie bieten wenigstens insoweit einen festen Anhaltspunkt dar, dass die ganze Sauerstoffmenge der gesammten Sättigungscapacität des Siliciums und der basischen Elemente entsprechen muss.

Ich sehe aber keinen Grund, warum man nicht unter solchen Umständen lieber bei den alten Formeln von Berzelius stehen bleibt. Sind sie auch in Bezug auf die wirkliche Lagerung der Atome in der Amphidverbindung beinahe ebenso empirisch wie die oben angeführten, so bieten sie doch den grossen Vorzug, dass sie wenigstens genetisch rationell sind, d. h. die wahre Zusammensetzung der Bestandtheile angeben, ehe diese zur Entstehung des Ganzen zusammentraten. Dass übrigens diese Formeln, z. B. $CaO,SiO^2 + AlO^3,SiO^2$, dieselben nothwendigen Beziehungen zwischen der Sättigungscapacität der Grundstoffe und der ganzen Sauerstoffmenge zu erkennen geben müssen, wie die rein empirischen, die wir daraus hergeleitet haben, und zwar noch deutlicher und augenfälliger, braucht kaum bemerkt zu werden. Höchstens könnte man, der atomistischen Auffassung zu Gunsten, eine jede Vertheilung in zwei Gruppen unterlassen, weil es mehr als gewiss ist, dass eine jede solche Vertheilung ganz auf dem Gutdünken des Schreibenden beruht. Doch hindert natürlich nichts, die Formeln, die man sich gewöhnt hat als richtig anzusehen, auch fortwährend zu benutzen, wenn man nur im Gedanken festhält, dass man dabei nicht mit wirklichen Constitutionsformeln zu thun hat.

Dass die Mineralogen ex professo die künstlich aussehenden und ausserdem auf so unsichern Gründen fussenden streng atomistischen Formeln der complicirteren Silicate den älteren vorziehen werden, halte ich für sehr zweifelhaft. Formeln dieser Art können sehr wohl zu immerwährendem Verbessern dem theoretisirenden Chemiker überlassen werden.

Man könnte dann der Consequenz wegen auch bei den einfacher zusammengesetzten Verbindungen, oder überhaupt bei sämmtlichen Mineralien die alten Formeln behalten, und zwar um so mehr, weil ein jeder, dem es beliebt, durch die einfachste Umschreibung die empirischen Formeln in atomistische überführen kann.

71. Weit leichter als die Silicate lassen sich die Kohlenstoffverbindungen streng atomistisch auffassen, und zwar deshalb, weil die Verbindungsgesetze hier viel besser bekannt sind und meistens einfacher wirken, als bei der Mehrzahl der Kieselverbindungen. Bei den noch zahlreichen Kohlenstoffverbindungen, über deren inneren Bau wir noch gar nichts wissen, kann natürlich von Constitutionsformeln keine Rede sein.

Unsere atomistischen Formeln werden also mehr oder weniger vollständig rationell, je nachdem wir die in ihre Paarungscomponenten aufgelösten Formeln zum Ausgangspunkt wählen oder nicht. Berzelius erste Formel für die oft genannte Essigsäure: $HO,C^4H^3O^3$ würde also geben:

$H^2.O^2.C^4H^6O^2$, oder, weil uns die Erfahrung lehrt, dass die Säure einbasisch wirkt, verkürzt $= H.O.C^2H^3O$.

Berzelius Paarungsformel $HO,CO^3\frown CH^3$ wird dagegen

$$H.O.CO\frown CH^3.$$

In derselben Weise wird die Oxaminsäure: $HO.C^4H^2NO^5 = H^2.O^2.C^4H^4N^2O^4$ oder $H.O.C^2H^2NO^2$. Die Paarungsformel: $HO,C^2O^3\frown C^2O^2NH^2$ giebt dagegen die vollständige Constitutionsformel: $H.O.CO\frown CO.NH^2$.

Wo Berzelius noch keine Paarungscomponenten erkannt hatte, und dieser Fall tritt bekanntlich bald ein, brauchen wir nur Kolbe's Formeln zu Rathe zu ziehen, um mit noch leichterer Mühe die wahre rationelle Formel zu erlangen. Bezeichnen wir mit Berzelius die Aequivalente der Wasserstoffgruppe mit dem Doppelstriche, so ist alles, was wir zu thun haben, dass wir, ausser bei den Anhydriden, ganz einfach die Formel halbiren. Die Frage über die Basicität der Säuren u. s. w. ist schon im voraus ausgemacht.

Berzelius Formel der Bernsteinsäure: $HO,C^4H^2O^3$ giebt uns: $H^2.O^2.C^4H^4O^2$. Die Bildung von Doppelsalzen und von

sauren Aethersalzen giebt zu erkennen, dass die mögliche Halbirung hier nicht zulässig ist.

Kolbe's Formel: $\frac{HO,C^2O^2.}{HO,C^2O^2.}C^4H^4.O^2$ giebt uns halbirt die atomistische Paarungsformel der Säure: $\frac{H.O.CO}{H.O.CO}C^2H^4$.

Schon aus diesen wenigen Beispielen organischer Säuren können wir den allgemeinen Schluss ziehen, dass ein jedes amphogen wirkende Sauerstoffatom, welches in einem organischen Atomcomplexe mit Vorliebe positive Metalle bindet, andererseits an Carbonyl gebunden sein muss; oder umgekehrt, dass die Zahl der Carbonylatome auch über die Sättigungscapacität der Säure entscheidet, falls nicht das Carbonyl, wie in der Oxaminsäure, theilweise an andere Elemente als an den amphogenen Sauerstoff gebunden ist. Ist dagegen O an CH^2 gebunden, so wirkt das Ganze in diesem Punkte als Alkohol, z. B. in der Weinsäure, nach Berzelius:

$$HO,C^4H^2O^5 = H^2.O^2.C^4H^4O^4;$$

nach Kolbe, in die Paarungscomponenten aufgelöst:

$$\frac{HO,C^2O^2}{HO,C^2O^2}C^4H^2[HO^2]^2.O^2, \text{ halbirt} = \frac{H.O.CO}{H.O.CO}C^2H^2.\frac{O.H}{O.H}$$

Diese Beispiele der einfachen Umschreibung mögen genügen.

72. Es sind endlich einige Bemerkungen über die graphischen Zeichen übrig.

Die neuere chemische Auffassungsweise, in so weit sie nur die ausgebildete Theorie der Atome ist, und eben deshalb einen immer grösseren Werth auf die Lagerung dieser Atome legen muss, hat zur häufigeren Anwendung der graphischen Formeln geführt. Man hat durch die graphischen Zeichen die als richtig vorausgesetzte Gruppirung und die gegenseitige Anordnung der Atome, anschaulicher und vollständiger als durch die gewöhnlichen Buchstabenzeichen, auszudrücken gesucht.

Schon Berzelius hat in seinem Lehrbuche derartige Zeichen benutzt, um dem Leser den wahren Sinn seiner Atome deutlich zu machen, aber ihre Anwendung musste in seinen Händen noch im höchsten Grade beschränkt bleiben. Wenn er die einatomig wirkenden Elemente mit einem Kreise ○ bezeichnete, so war damit auch die ganze Zeichensprache fertig. Nach Berzelius Auffassung

existirten eigentlich nur als Einheiten wirkende Atome oder Atomcomplexe; dieselbe kreisförmige Figur wurde also das allgemeine Zeichen für sämmtliche Elemente. Durch die Zahl dieser Kreise, für die in Rede stehenden Elemente mehr oder weniger dunkel schattirt, liess sich nun die Zusammensetzung der Verbindungen graphisch bezeichnen, z. B. die der Schwefelsäure SO^3 durch 3 lichtere und einen dunkleren Kreis an einander gelegt. Wollte man die wirkliche Lagerung dieser 4 gleich grossen Körper ausdrücken, so gerieth man sogleich ins Gebiet der nutzlosen Hypothesen. Man konnte sich z. B. denken, dass „die 3 Sauerstoffatome in einer Ebene zusammenliegend mit dem auf das Centrum sich legenden Schwefelatome ein Tetraëder bilden, dieses mit KO in dem schwefelsauren Salze ein Octaëder“ (Lehrb. I, 457) u. s. w. Die graphischen Zeichen wurden deshalb nur ganz ausnahmsweise benutzt, höchstens um augenfälliger anzudeuten, das bei mehreren Verbindungen, wie im obigen Falle bei Entstehung der Amphidverbindungen, eine Umlagerung der Atome angenommen werden musste. Nur für die Verbindungen zweier einfachen Atome waren diese bildlichen Zeichen vollkommen ausreichend.

Ganz anders wird das Verhältniss, wenn wir, bei genauerer Beachtung der Sättigungscapacität der Grundstoffe, zwischen ein- und mehratomigen Elementen einen bestimmten Unterschied machen, also z. B. O in H^2O, in Bezug auf die Einheit H, zweiatomig, S in SO^3 aus demselben Grunde sechsatomig u. s. w. nennen. Die graphischen Zeichen werden uns dann bei weitem anwendbarer. Wir lassen den einfachen Kreis die Einheitsatome bezeichnen, 2 zusammenhängende die Zweiheit, d. h. die zweiatomig wirkenden Elemente, 6 verbundene die sechsatomigen Elemente u. s. w.

Die Schwefelsäure SO^3 wäre also graphisch bezeichnet:

, das Ammoniak: , das Wasser: u. s. w.

Es sind etwas veränderte Ausdrücke für die Buchstabenzeichen SO^3, NH^3, H^2O, wenn wir besondere Rücksicht darauf nehmen, dass die Verbindungen einer gewissen Sättigungscapacität der Grundstoffe entsprechen, oder wenn wir, um diess bestimmter anzugeben, mit Anwendung der Odling'schen Sättigungscoëfficienten, $\overset{VI}{S}O^3$, $\overset{\prime\prime\prime}{N}H^3$, $H^2\overset{\prime\prime}{O}$ schreiben.

73. Bekanntlich hat Kekulé zuerst graphische Zeichen dieser Art im Druck benutzt.

Schon durch das Einführen dieser graphischen Formelsprache in ihrer neuen erweiterten Form hat Kekulé ohne Frage genug geleistet, um seine wissenschaftliche Ehre bleibend zu begründen, geschweige denn um den hervorragenden Platz als Bannerführer der jüngeren Typentheorie unbestritten einzunehmen. Es bezeichnete zweifelsohne den wichtigsten Fortschritt, den diese Theorie nach der Zeit ihres Grundlegers jemals gemacht hat, oder vielmehr, es war ein Schritt rückwärts, der wie mit einem Schlage verdoppelte Kräfte zum Vorwärtsschreiten verlieh. Denn es sprach sich nicht nur darin die Erkennung der Sättigungscapacität der Grundstoffe augenfälliger aus, als nach der Ausdrucksweise anderer Chemiker, welche jahrelang früher die Bedeutung derselben erkannt hatten; es trug in sich den unwiderruflichen Bruch mit dem typischen Grundaxiome, dass die Formeln nur Reactions- und „in keiner Weise" (Kekulé) Constitutionsformeln seien. Kurz, nachdem Gerhardt die Radicale in sein System aufnahm, hat nichts die typische Auffassung der alten vergessenen von Berzelius auf einmal so nahe gerückt, wie das Einführen der graphischen Zeichen.

Die Noten des Lehrbuches (I, 160 und 162), welche das erste Mal solche Zeichen bringen, waren deshalb, als einen Wendepunkt der ganzen Typentheorie bezeichnend, vielfach mehr werth, als die ausführlichen theoretischen Auseinandersetzungen, die zum grossen Theil darauf ausgingen, die Bedeutung dieser Zeichen zu verringern. Es war nachher verlorene Mühe über die Bedeutungslosigkeit der chemischen Formeln zu reden.

Ich habe meinestheils keinen Augenblick Bedenken tragen können, diese Zeichen zu benutzen, weil ich Berzelius Standpunkt in Bezug auf die Aufgabe der chemischen Formeln nie verlassen habe.

74. Es kann allerdings ziemlich bedeutungslos scheinen, ob man diese graphischen Zeichen benutzt oder nicht, weil sie ja nichts als veränderte Ausdrücke für die gewöhnlichen Buchstabenzeichen sein sollen, aber es liegt um so mehr daran, ob man Zeichen dieser Art zum Ersatz für die gewöhnlichen anwenden d a r f oder nicht.

Denn die graphischen Zeichen sprechen viel deutlicher als die Buchstabenzeichen den einfachen Gedanken aus, welcher Berzelius zu seiner Definition der rationellen Formeln führte, dass sie nämlich die innere Constitution der Verbindungen, die gegenseitige Anordnung, die Lagerung der Atome angeben sollen.

Man hat diese Definition zu kühn gefunden und sie deshalb in verschiedener Weise verändert ausgedrückt. Man findet die graphische Bezeichnung gar zu anmaassend, man scheut sich vor jedem Versuch die Lage der Atome im Raume anzudeuten.

So nennt z. B. K o l b e, der mehr als irgend ein anderer Chemiker zur Entwicklung von Berzelius Constitutionsformeln beigetragen hat, rationelle Formeln diejenigen, in welchen „eine bestimmte Ansicht über die Functionen der einzelnen Elemente und über die Verbindungsweise derselben ausge-

sprochen liegt" (Lehrb. I, 14). Die Erklärung Kekulé's über die Isomerie der Fumarsäuren musste Kolbe unerörtert lassen, „weil er alle Versuche, die räumliche Lagerung der Atome in einer Verbindung zu bestimmen, von vornherein für vergeblich hält" (Zeitschr. f. Ch. VI, 15).

Butlerow, welcher unter den Vorkämpfern der atomistischen Auffassung einen sehr bedeutenden Platz einnimmt, findet den Ausdruck „chemische Structur" bezeichnender, als das „in verschiedenen Bedeutungen gebrauchte Wort Constitution," und definirt den Begriff als „die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der elementaren Atome in einem Molecul" (Lehrb. I, 36). „Der in neuester Zeit gebrauchte Ausdruck: topographische Lagerung der Atome", scheint ihm deshalb „kaum bequem zu sein, weil er den Begriff über die Bestimmung der Stellung der Atome im Raume involvirt." „Eine Nothwendigkeit, über diese Stellung zu sprechen und die Existenz physikalischer Atome anzunehmen," sieht er nicht ein, aber kann doch „kaum der Meinung von Kekulé beistimmen, dass man die Stellung der Atome im Raume nicht auf der Ebene des Papiers darstellen könne, weil zu hoffen ist, dass die Verbindungsgesetze ein Mal ihren mathematischen Ausdruck finden werden, wie durch mathematische Formeln die Stellung der Punkte im Raume ausgedrückt wird" (Zeitschr. f. Ch. VI, 503).

Erlenmeyer, der Schritt um Schritt mit Butlerow die Entwicklung der neueren Anschauungsweise mitgemacht hat, findet auch in Kolbe's Betrachtungsweise in Bezug auf die oben genannte Isomerie „gewiss nichts anderes, als Versuche, die räumliche Lagerung der Atome in einer Verbindung zu bestimmen, trotzdem dass Kolbe sagt, er halte solche Versuche für vergeblich, weil es sich im Wesentlichen gleich bleibt, ob ich direct auf die Elemente zurückgehe und deren Lagerung zu ermitteln suche, oder ob ich die Lagerung der Radicale als Mittel zu demselben Zwecke benutze" (Zeitschr. f. Ch. VI, 22). Was den Namen betrifft, so zieht er „den schon gebräuchlichen Ausdruck: Constitution (worunter verstanden wird: die relative Zusammenfügungsweise der Affinivalente ihrer Elementarbestandtheile) dem in neuerer Zeit von Butlerow eingeführten Structur vor; denn der letztere setzt eigentlich voraus, dass wir über die Form der Atome und ihre Lagerung im Raume etwas näheres wissen" (Lehrb. I, 65). Mittlerweile benutzt Erlenmeyer sehr häufig die graphischen Formeln, mit dem einzigen Unterschiede, dass er statt Figuren Buchstaben benutzt, deren Angriffspunkte durch Striche angegeben werden, allerdings eine Bezeichnungsweise, die wenigstens nicht die Vorzüge einer grösseren Anschaulichkeit bietet.

Worin der Unterschied zwischen diesen verschiedenen Auffassungsweisen der genannten Verfechter der Constitutionsformeln eigentlich liege, traue ich mir nicht zu näher zu fixiren. Jedenfalls scheint man doch darüber einig zu sein, dass Berzelius Definition des fraglichen Begriffes zu krass materialistisch sei, und dass ein jeder Gedanke an die Lagerung der Atome im Raume dem formelbauenden Chemiker fremd sein müsse.

Kein Wunder dann, dass man nicht vorsichtig genug mit den Worten umgehen kann, wenn man von einer Lagerung sprechen muss, die eigentlich

nirgends vorsichgeht, von Atomen, die höchstens inhaltsleere mathematische Punkte sind, von Angriffspunkten da, wo eigentlich nichts angegriffen werden kann.

Gesteht man den Atomen keine wirkliche Existenz zu, so ist freilich ebenso wenig von ihrer gegenseitigen Bindung, wie von ihrer Lagerung im Raume zu reden. Das Wort Atom wird dann an und für sich ganz bedeutungslos.

Wenn man aber das Vorhandensein von Atomen anerkennt und dem zu Folge auch den Atomen die allgemeinen Eigenschaften der Materie, deren kleinste Theilchen sie sein sollen, zugesteht, so möchte auch jede rationelle Formel eine gewisse Ansicht über die räumliche Lagerung, die gegenseitige Stellung dieser Atome in sich schliessen. Ich sehe sonst keinen Grund, warum man, ein Jeder nach seiner Auffassungsweise, z. B. die Formeln CaO,SO^3, $Ca.O^2.SO^2$ oder $Ca.SO^4$ der empirischen CaO^4S, welche über die gegenseitige Lagerung nichts aussagt, hat vorziehen wollen.

Ist die chemische Theorie eine Atomtheorie, wie die von Berzelius, so möchte das Ziel, nach welchem sie zu streben hat, nicht zweifelhaft erscheinen.

Es ist die grosse Aufgabe des Chemikers, die kunstmässig aufgeführten Gebäude, welche wir chemische Verbindungen nennen und bei deren Aufführen die Atome als Bausteine gedient haben, in unserer Weise (mögen wir dann Buchstaben oder etwas ähnliches als Baumaterial benutzen) treu nachzubauen, die „Angriffspunkte," wo sich dieses oder jenes Atom an andere anlegt, ihrer Zahl und relativen Lage nach ausfindig zu machen, kurz, die Lagerung der Atome im Raume zu bestimmen.

Die graphischen Formeln bieten nun den besonderen Vortheil dar, dass man bei ihrer Anwendung viel weniger Gefahr läuft, die wahre Beschaffenheit dieser Aufgabe zu verkennen. Man weiss, dass es sich nur um die nackte, prosaische Wirklichkeit, nicht um inhaltsleere Phantasiegespinnste handelt.

Dass die Mehrzahl der Chemiker vor der Grösse dieser Aufgabe zurückgescheut hat, und deshalb jeder in seiner Weise keine Gelegenheit versäumt, aufs gewissenhafteste zu versichern, dass er sich so was nicht zutraue, ist wenig bemerkenswerth. Zum Glück haben sie sich doch dadurch nicht verhindern lassen, unermüdlich an der Lösung des grossen Problems zu arbeiten.

Wo die äusserste Grenze liegt, über welche hinaus unsere Versuche zur Lösung des Problems nicht gehen können, ist uns für jetzt unbekannt. Wir wissen wenigstens, dass jeder Tag neue Beiträge zur Lösung bringt.

Was kannte man vor fünfzig Jahren über die Lagerung der Atome, und was kennen wir jetzt?

Was ist durch die Erkennung der einfachen Thatsache gewonnen, dass die Atome, jedes nach seiner Art, bei Verbindung mit anderen eine gewisse Zahl von Angriffspunkten darbieten, oder dass auch die Grundstoffe selbst einem bestimmten Sättigungsgesetze gehorchen?

Als uns also Kolbe Berzelius Paarungsformel für die Essigsäure vollständig erklärte, und daraus den Schluss zog, dass das doppelte Kohlenstoffatom C^2 vier Angriffspunkte besitzt, an welche Sauerstoff oder andere, einfache oder zusammengesetzte Radicale sich legen können, so war uns auf einmal vieles klar, worüber wir vorher wenig wussten. Wir konnten die Säure $HO,C^2 \genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^3}{O^3}$ schreiben, und sahen es als bewiesen an, dass das als Grundlage des ganzen dienende C^2 an einem Punkte einem anderen C^2 angelagert war. Die drei Wasserstoffatome hatten nichts damit zu thun. Ihr Platz im Raume war an dem angelagerten Kohlenstoff zu suchen. Mit einem Worte, wir wussten schon sehr viel über die räumliche Lagerung der Atome in der Essigsäure, so wie in einer Menge von verwandten Körpern.

Wenn wir nun die so aufgefassten Verbindungen graphisch schreiben, z. B. die Essigsäure [graphische Formel], so haben wir dieselben Gedanken ausdrücken wollen, aber in der Weise, dass das Verbindungsgesetz, von dem die Rede ist, noch deutlicher unserem geistigen Auge entgegentritt und desshalb auch schwieriger ausser Acht gelassen werden kann. Die Fessel des strengen Erfahrungsgesetzes macht sich kräftiger fühlbar; dem freien Laufe der chemischen Phantasie wird weniger Gelegenheit geboten.

Ich gebe also Butlerow sehr gern zu, dass seine Art, die Buchstabenformeln zu construiren, „den Vorzug habe, dass sie der Ansicht über die theoretisch möglichen Isomeriefälle einen weiteren Spielraum lässt" (Lehrb. I, 81), aber ich lege auf diesen Vorzug sehr geringen Werth. Ehe wir die Sättigungsgesetze einigermaassen erkannt hatten, war der Spielraum der Ansichten über die möglichen Isomeriefälle, wenn eine gewisse Zahl von Elementaratomen zu einer Verbindung zusammentreten, so vollkommen unbeschränkt, dass man es nicht der Mühe werth fand, über die Ursache der Isomerien weiter zu speculiren. Wir rechnen es unserer Zeit zur Ehre, dass wir durch das Erkennen dieser Gesetze den Spielraum der Ansichten im hohen Grade beschränkt haben. Es wird die Aufgabe der Zukunft werden, ihn immer mehr zu beschränken.

Denn wir dürfen nicht glauben, die Sache damit abgemacht zu haben, dass wir die Zahl der Angriffspunkte, welche die Atome bieten können, unseren Ansprüchen nach genügend bestimmt haben; wir müssen uns über den Einfluss der gegenseitigen Lage dieser Angriffspunkte Rechenschaft geben. Es reicht nicht aus, dass wir entschieden zu haben glauben, wie viele Atome sich an ein anderes lagern können; wir müssen auch darüber Auskunft zu gewinnen suchen, wo sich jedes einzelne dieser Atome an das als Grundlage dienende anlagert. Bei unseren Formelbauten auf dem Papiere müssen wir die Bausteine so zu ordnen suchen, wie sie in dem wirklichen Gebäude an einander gelagert liegen.

Die graphische Formelsprache bietet nun den entschiedenen Vorzug, dass sie diese Seite des grossen chemischen Problemes augenfällig hervortreten lässt, während die Buchstabenzeichen darüber nichts aussagen, ja sogar dieselbe gänzlich verdecken.

Wenn wir also z. B. mit Kolbe das Aethylen als Derivat des Kohlenoxydes $\overset{''}{C}{}^{CH^3}_{H}$ schreiben (ohne Rücksicht darauf, ob die Richtigkeit dieser Formel hinreichend durch das Experiment entschieden ist), so ist damit alles abgemacht. Wir sind mit der Formel fertig und wissen schon, was wir zu wissen brauchen. Schreiben wir dagegen graphisch z. B. , so drängt sich uns unwillkürlich die Frage auf: Sind es wirklich von den 4 Angriffspunkten des Kohlenstoffs die hier angedeuteten zwei, welche für den Augenblick chemisch unthätig sind?

Antworten auf Fragen dieser Art sind allerdings am schwierigsten und gewiss nie vollständig zu finden. Aber wir gewinnen wenigstens nichts damit, dass wir einen jeden Versuch, sie zu beantworten, von vornherein vergeblich erklären.

Es werden allerdings sehr viele Chemiker die oben angedeuteten Ansichten nicht theilen können. Ich bitte sie auf irgend einen wissenschaftlichen Streit von heute oder gestern zwischen Chemikern verschiedener Fractionen genau Acht zu geben und dann folgende Frage zu beantworten: Welchem von beiden Streitenden standen die schärfsten Waffen zu Gebote, dem, welcher seiner allgemeinen Auffassung gemäss graphische Formeln nie anwenden *durfte*, oder dem, welcher sich nicht bedenken konnte, sie in Anwendung zu bringen, mochte er es übrigens wirklich thun oder nicht; oder mit anderen Worten, dem, welcher Berzelius Definition der rationellen Formeln zu kühn fand, oder dem, welcher sie factisch anerkannte, gleichgültig, ob er in Worten ihre Gültigkeit läugnete oder nicht?

Indem wir mit diesen allgemeinen Bemerkungen die Theorie von Berzelius in Bezug auf einen ihrer wichtigsten Kernpunkte oder die Ansicht über die Aufgabe der chemischen Formeln verlassen, gehen wir, um sie noch gründlicher kennen zu lernen, jetzt zur näheren Besprechung der Typentheorie über.

Zweiter Abschnitt.

Die Typentheorie.

75. Gerhardt nahm das Wasser, H^2O, in jeder Beziehung als Einheit des Vergleiches an.

Dass er also, der Wasserformel zufolge, überall R^2O statt RO schrieb, führte zu den abweichenden Atomgewichten der Metalle, wie K = 39, Fe = 28 (vgl. S. 35). Bekanntlich ist man jetzt nur in Bezug auf die Alkalimetalle und das Silber bei dieser Veränderung stehen geblieben.

Um die Formel R^2O auch bei den höheren Oxydationsgraden beibehalten zu können, wurden neben den Atomen auch s. g. Aequivalente angenommen. Das Eisenoxyd konnte also fe^2O, wie das Oxydul Fe^2O geschrieben werden. Gerhardt's Theorie war also auch eine Aequivalenttheorie.

Aber nicht nur in Bezug auf die Atomgewichte der Grundstoffe wurde das Wasser maassgebend. Gerhardt sah darin auch das allgemeine Musterbild der chemisch selbständigen Verbindungen, den Typus der Molecule. Wie es selbst zwei Volumen entsprach, so musste eine jede für sich bestehende Verbindung auch zwei Volumen entsprechen.

Das Wasser diente somit als Typus für die Oxydhydrate, die Salze, die Chlorverbindungen, das Ammoniak, ebensowohl wie für die einfachen Oxyde. Das Kalihydrat konnte also nicht $K^2O.H^2O$ geschrieben werden, was vier Volumen entsprochen haben würde, sondern musste zusammengezogen KHO geschrieben werden, das

Essigsäurehydrat nicht: $C^4H^6O^3,H^2O$, sondern $C^2H^4O^2$, das Chloräthyl nicht $C^4H^{10}Cl^2$, sondern C^2H^5Cl.

Von binären Verbindungen zweiter Ordnung (Amphidverbindungen) war dem zu Folge nicht mehr die Rede. Die rationellen, binären Formeln von Berzelius setzten sich in rein empirische, s. g. unitäre um. Der electrochemische Gegensatz schien seine Bedeutung gänzlich zu verlieren; KHO u. HHO wurden nur verschiedene Ausdrücke desselben allgemeinen Verbindungsgesetzes. So baute Gerhardt auf der einzigen Wasserformel das ganze chemische System auf.

76. Dennoch konnte Gerhardt nicht bei den rein empirischen Formeln stehen bleiben. Die Entdeckungen von Wurtz, Williamson u. and. bahnten den Weg für die ausgebildete Typentheorie, wie sie uns in Gerhardt's „Traité de Chimie organique" (1853 bis 1856) entgegentritt.

Es werden jetzt die vier chemischen Typen aufgestellt: HH, HCl, H^2O und H^3N, aus welchen sich durch Eintritt von Radicalen jeder Art die chemischen Verbindungen einfacherer oder complicirterer Natur herleiten. Die Essigsäure $C^2H^4O^2$ wurde als $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$ ein Derivat des Wassertypus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, das Chloräthyl $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ wurde aus dem Chlorwasserstofftypus $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, das Anilin $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ aus dem Ammoniaktypus hergeleitet.

Die Formeln wurden somit rationell statt empirisch, aber, wie es immer noch heissen musste, nur Reactions-, nicht Constitutionsformeln.

77. Seit Gerhardt's leider gar zu frühem Tode hat sich seine Typentheorie vielfach entwickelt, umgebildet und verändert.

Man lernte die Ursache der typischen Verbindungsformen in der Atomigkeit der Elemente suchen. Der Typus HCl liess sich mit dem Wasserstofftypus HH, als dem allgemeinen Ausdrucke für die einatomigen Verbindungen, zusammenfassen. Andererseits hatte man Ursache gefunden, den Kohlenwasserstoff CH^4 als vierten Typus aufzustellen.

Die Typen HH, H^2O, H^3N, H^4C sind also jetzt die vier Musterbilder, denen sich alles unterordnen muss.

Die vollständigere Kenntniss der mehratomigen Radicale, den mehratomigen Elementen entsprechend, hatte zur Annahme der condensirten oder multiplen Typen geführt. Die gemischten Typen mussten bald folgen.

Da diese neuere Typentheorie im Lehrbuche von Kekulé ihren Höhepunkt erreicht zu haben scheint, so kann ich auf diese allgemein verbreitete Arbeit, rücksichtlich der Anwendung der oben angedeuteten Grundsätze, verweisen.

Vergleich zwischen Berzelius und Gerhardt's Theorieen.

78. Wir verdanken Gerhardt's Theorie die volle Nutzanwendung der Volumatome und die richtige Auffassung der Sauerstoffverbindungen. Was ausserdem seine entwickelte Theorie charakterisirt, war mit wenigen Ausnahmen der älteren Auffassungsweise entnommen. Es finden sich also darin die Grundsätze von Berzelius Systeme, ausgenommen den electrochemischen Gegensatz und die Ansicht über die Bedeutung der rationellen Formeln, sämmtlich wieder, obgleich diese Grundsätze in veränderter Form und zwar meistens noch schärfer und bestimmter hervortreten.

79. So ist schon hinreichend gezeigt worden, dass sich Berzelius Volumatomtheorie in derjenigen von Gerhardt wiederholt, aber doch so, dass die Schlussfolgerungen aus den gegebenen Voraussetzungen und zwar zum Theil bis zu den schliesslich nicht mehr haltbaren äussersten Consequenzen hinausgezogen werden.

Wenn wir Berzelius Theorie, zum Unterschiede von der Gerhardt's, dualistisch nennen, so fragt sich, ob nicht diese doch eben so entschieden dualistisch war, wie jene.

Abgesehen davon, dass die Amphidverbindungen auf wesentlich verschiedene Weise binär aufgefasst wurden ($KH+O$ statt KO,HO) und dass von einer besonderen verbindenden Kraft nie die Rede war, stellte Gerhardt die Forderung des Dualismus sogar noch bestimmter und unbeschränkter als Berzelius auf, indem er die Exi-

stenz von freien Radicalen ein für allemal läugnete. Auch die frei auftretenden Elemente mussten ja dualistisch aufgefasst werden.

80. Man bezeichnet aus guten Gründen Berzelius Theorie als **Radicaltheorie** und hat darin ein unterscheidendes Merkmal von der Typentheorie gefunden. Man hat es mit Recht gethan, so lange noch von der Typentheorie in ihrer unausgebildeten Form die Rede war. Die Typentheorie des „Traité de Chimie" setzt die Radicale unbedingt voraus, und giebt der Annahme von solchen Vertretern der Elementarkörper einen noch weiteren Spielraum. Die Radicaltheorie von Berzelius ist durch die Wiederaufnahme der sauerstoffhaltigen Radicale wesentlich bereichert worden.

Man hat sich viel Mühe gegeben, die Verschiedenheiten zwischen Berzelius und Gerhardt's Anschauungsweise hervorzuheben, wenig aber, um die nahen Beziehungen zwischen beiden ins Auge zu fassen.

So heisst es z. B. im Lehrbuche von Schlossberger in Bezug auf die Radicale (Aufl. von 1857, S. 864): „Die Feststellung des Begriffes Radical weicht bei Gerhardt ansehnlich von der sonst üblichen Definition ab. Zuvörderst legt er keinen Werth auf die Isolirbarkeit, dagegen nennt er Radicale alle diejenigen Körper, welche fähig sind, einen der Bestandtheile in h^2O, clh, nh^3, hh, also den vier Gerhardt'schen Musterformeln zu ersetzen."

Wir lesen auch bei Gerhardt selbst: „je prends l'expression de radical dans le sens de rapport et non dans celui de corps isolable ou isolé." (Traité V, 568.)

Es sei hier daran erinnert, dass die volle Berechtigung der Annahme von freien Radicalen seitens der Theorie von Berzelius (z. B. H, C^4H^5, C u. s. f.) schon im Vorigen angedeutet wurde.

Wie geringen Werth aber Berzelius selbst auf die Isolirbarkeit der Radicale legte, möchte aus folgendem Citate seines Lehrbuchs hinreichend hervorleuchten:

„Bis jetzt können nur sehr wenige von diesen zusammengesetzten Radicalen für sich dargestellt werden. Die Idee von der Existenz solcher organischen Radicale in der organischen Natur würde nichts weiter als eine blosse Vermuthung sein, wenn es nicht bei einigen Radicalen geglückt wäre, sie unverändert aus der Verbindung mit Sauerstoff in Verbindungen mit Schwefel oder mit Salzbildern überzuführen. Dadurch ist die Idee von zusammengesetzten Radicalen zu etwas mehr als einer blos wahrscheinlichen Hypothese geworden. Sie hat denselben Grad von Sicherheit, wie die Existenz von Fluor als Grundstoff; dieses ist noch niemals isolirt dargestellt worden, aber wir können es beliebig aus einer Verbindung in die andere überführen und haben dadurch absolute Gewissheit von der Existenz des Grundstoffs Fluor" (Lehrb. 5. Aufl. I, 672).

Hiernach ist also für Gerhardt wie für Berzelius ein jeder Atomcomplex Radical, der sich aus einer Verbindung in eine andere überführen lässt. Kurz, die allgemeine chemische Wahlverwandtschaft (décomposition) entscheidet über die chemische Function als Radical. Allerdings bleibt der sehr wesentliche Unterschied in Bezug auf die Auffassung des Radicalbegriffes, welcher mit der verschiedenen Beurtheilung von der Aufgabe der chemischen Formeln nothwendig zusammenhängt.

81. Auch in Bezug auf die typischen Musterformeln, das augenfälligste Merkmal der Gerhardt'schen Theorie, lässt sich der Einfluss der älteren Auffassung erkennen. Wir sehen in den Typen veränderte Ausdrücke für die alt bekannten Verbindungsformen der Radicale, durch die Erfahrung einer späteren Zeit bereichert. Auch Berzelius hätte für die Haloid- und Amphidverbindungen Typen aufstellen können, aber fand es unnöthig die augenfällige Regelmässigkeit der Verbindungsformen der Radicale durch Musterformeln hervorzuheben.

Das einzige, Gerhardt's Typen wirklich Bezeichnende war seine Auffassung der chemischen Wirkungsart des Sauerstoffs. Sämmtliche Sauerstoffverbindungen, die Oxyde sowie die Hydrate, oder überhaupt die Amphidverbindungen liessen sich unter eine einzige allgemeine Grundform, den Wassertypus, einreihen.

82. Gerhardt legte einen sehr grossen Werth auf die doppelte Zersetzung:

„Mes types sont des types de double décomposition" (Traité IV, 586).

Bei der noch entschiedener dualistischen Auffassungsweise musste auch diese Art von Zersetzung eine viel grössere Bedeutung erlangen als früher. Gerhardt erklärt selbst, dass diese Grundstütze seines Systems geradezu der älteren Auffassung entlehnt war:

„En admettant la double décomposition comme la forme générale des métamorphoses chimiques, j'ai emprunté au dualisme le fait fondamental, sur lequel il s'appuie" (I, 140). „C'est sur elle, qu'est fondée en réalité la nomenclature dualistique" (Traité IV, 570).

83. Rücksichtlich der viel geringeren Bedeutung, welche Gerhardt den chemischen Formeln beilegte, liesse sich die Verschiedenheit in der Auffassung am einfachsten so ausdrücken:

Was Berzelius als die höchste Aufgabe der Wissenschaft ansah, nämlich die innere Constitution der chemischen Verbindungen

durch die Formeln anzugeben, erklärte Gerhardt von vornherein für unmöglich.

Wir lesen bei Gerhardt (Traité IV, 561): „C'est un préjugé si généralement répandu, qu'on peut, par les formules chimiques, exprimer la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes, que j'aurai peut-être de la peine à persuader du contraire quelques-uns de mes lecteurs. En résumé, les formules chimiques n'expriment et ne peuvent exprimer que des rapports, des analogies; les meilleurs sont celles, qui rendent sensibles le plus de rapports, le plus d'analogie."

Und bei Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. IV, 31): „Die rationelle Zusammensetzung (die innere Anordnung der Elemente) ist das höchste Problem der organischen Chemie. Aber dies hat bis jetzt nur für eine sehr beschränkte Anzahl von organischen Körpern gelöst werden können, ungeachtet es der Gegenstand des Strebens aller derjenigen ist, welche sich mit der organischen Chemie beschäftigen. Bei dergleichen Versuchen kann man niemals genug Vorsicht in den Schlüssen, genug Gründlichkeit in den Urtheilen und genug Vielseitigkeit in den Beweisen anwenden."

Gerhardt's Definition zum Trotz hat die Wissenschaft das von Berzelius aufgestellte Ziel unablässig und mit dem glücklichsten Erfolge angestrebt.

84. Was endlich die Paarungserscheinungen betrifft, so lag die Nothwendigkeit auf dieselben zu achten, in ganz gleichem Maasse bei der Gerhardt'schen, wie bei Berzelius Auffassungsweise vor. Es handelte sich um zusammengesetzte Körper, die sich den gewöhnlichen Verbindungsformen, mochten sie Typen genannt werden oder nicht, in keiner Weise unterordnen liessen. Berzelius fasste, lange Zeit bevor Gerhardt den besonderen Namen für die eigenthümliche Verbindungsart vorschlug, den Paarungsbegriff klar und bestimmt auf, während Gerhardt seine ursprüngliche Definition hin und wieder veränderte, bis er schliesslich acht Jahre nach Berzelius Tode in vollkommener Uebereinstimmung mit Berzelius die gepaarten Körper als „radicaux conjugués, qui forment des oxides, des sulfures, des chlorures . . ., comme leurs radicaux constituants" definirte.

Berzelius hielt immer consequent an der Ansicht fest, dass man in den gepaarten Körpern zwischen dem Paarling, über dessen Natur noch keine bestimmte Meinung sich aussprechen liess, und dem chemisch wirksamen Bestandtheil zu unterscheiden habe. So fand er in den organischen Alkaloiden das chemisch Wirksame im Ammoniak, während Gerhardt eine Zeit lang dem Wasser die

alkalische Wirkungsart anrechnete. So wurde er zuletzt zu der bekannten Paarungsformel der Essigsäure geführt, in welcher wir vielleicht nicht ohne hinreichenden Grund den wichtigsten Anstoss zu der ganzen neueren Richtung der Wissenschaft haben finden wollen.

Dagegen führt Laurent in seiner Methode de chimie (S. 28) die Essigsäureformel von Berzelius als ein Beispiel solcher Fälle an, wo, „si les réactions sont contraires à une hypothèse, c'est précisement celle — là qu'on choisit," und fügt weiter zu: „Que l'ou n'aille pas croire, que pour le besoin de ma cause, je vais chercher une hypothèse obscure d'un obscur chimiste. Non, c'est l'hypothèse de Berzelius et de son école." — Allerdings ein leicht erklärliches Urtheil seitens der noch jungen Substitutionstheorie, es muss aber weit mehr auffallen, dass man noch jetzt, da doch die Essigsäureformel von Berzelius allgemein benutzt wird, darin geradezu nichts als eine nutzlose Hypothese finden will. So lesen wir z. B. sogar bei Wurtz, der doch unparteiisch wie Wenige der neueren Richtung die Wirksamkeit Berzelius beurtheilt, gelegentlich der Erwähnung dieser Formel (Leçons S. 219): „Jamais Berzelius ne s'était montré si fecond en hypothèses, et les ressources de son puissant esprit se sont épuisées dans ce travail ingrat: en torturant les faits pour les adapter à la théorie, il hâta la ruine de ses idées."

Die wahre Veranlassung, dass Berzelius Paarungsformeln gering geschätzt wurden, lässt sich allenfalls darin finden, dass es ihm bei Anwendung seiner Paarungstheorie auf einzelne Fälle nicht immer gelang, die wahren Paarungscomponenten aufzufinden. Es fehlte häufig noch die sichere Anleitung, welche bei den früher angeführten Paarungsformeln der Essigsäure, der Salzbasen ... durch das Experiment gegeben war. Einen andern Anstoss bildeten die zu complicirten verdoppelten und verdreifachten Formeln, welche Berzelius zur Vermeidung von Substitutionsformeln aufstellte; sie riefen ein Misstrauen gegen die ganze Paarungstheorie hervor. Offenbar ging Berzelius hier im Bemühen, die Uebergriffe der Substitutionstheorie zu bekämpfen, zu weit, wie andererseits die Gegner der electrochemischen Schule das Wahre seiner Auffassung verkannt haben.

85. Auf die Gefahr hin, mich mehr in Einzelnheiten zu vertiefen, als es hier eigentlich meine Absicht war, will ich die seitens der typischen Schule gelieferten Auseinandersetzungen der geschichtlichen Entwicklung des Paarungsbegriffes in möglichster Kürze besprechen. Die Wichtigkeit dieses Begriffes für Berzelius ganze Auffassung nöthigt mich, die Geschichte desselben, wie sie sich von dem nicht typischen Standpunkte aus gestaltet, zu berühren.

Am vollständigsten haben Limpricht (Ann. Chem. Pharm. CII, 239) und Kekulé (Lehrb. I, 193) diesen Gegenstand behandelt.

So heisst es bei Limpricht: „Das Wort Paarung wurde zuerst von Gerhardt 1839 gebraucht. Aus Kane's und Mitscherlich's Untersuchungen der

Producte des Terpentinöls und des Benzids bei Einwirkung von Schwefelsäure folgerte er, dass „„die Schwefelsäure sich mit Körpern, welche keine Metalloxyde sind, vereinigen kann, ohne eine andere Sättigungscapacität zu erlangen, und nannte diese nicht gewöhnliche Verbindungsweise Paarung"" u. s. w. Berzelius zog gleichzeitig aus theoretischen Speculationen den Schluss, dass da viele organische Verbindungen mit mehr als 7 Atomen Sauerstoff bekannt seien, eine eigenthümliche Verbindungsart bestehen müsse. u. s. w. Offenbar bespricht Berzelius dieselben Verbindungen, welche Gerhardt gepaarte nennt, giebt ihnen aber noch keine besondere Benennung und lässt der Abhandlung Gerhardt's in seinem Jahresbericht wenig Gnade widerfahren, aber schon im folgenden Jahre nimmt er den Gegenstand wieder auf und wendet auch die von Gerhardt vorgeschlagenen Namen, Paarungen, Paarlinge, an. Er definirt gepaarte Säuren als solche, die sich mit einem Körper so verbunden haben, dass er beim Sättigen mit einer Basis nicht abgeschieden und die Sättigungscapacität der Säure auch nicht dadurch vermehrt oder vermindert wird. Später nahm Berzelius die gepaarten Verbindungen im Wesentlichen in demselben Sinne und glaubte in den meisten organischen Verbindungen solche Paarungen zu erblicken."

Nachdem besprochen worden ist, „welcher Spielraum der Phantasie gelassen wird" u. s. w., kommt der Verfasser zu der Auffassung Gerhardt's zurück. „Gerhardt dagegen verliess bald den zuerst von ihm gegebenen und von Berzelius angenommenen Begriff der gepaarten Verbindungen" u. s. w.

Das Angeführte möchte hinreichen, um eine Vorstellung zu geben von derjenigen der beiden Auffassungen des Paarungsbegriffes, von welcher der Verfasser „gestehen muss, dass sie gerade nicht zur Entwicklung der Chemie beigetragen hat."

Kekulé's geschichtliche Darstellung fällt mit der obigen genau zusammen. So heisst es: „Obgleich Berzelius Gerhardt's erste Ansicht über gepaarte Verbindungen mit spöttischen Noten begleitet, gebraucht er doch schon im folgenden Jahre die Ausdrücke Paarling und gepaarte Verbindung. Berzelius definirt die gepaarten Körper als „„Substanzen, die erzeugt sind durch Vereinigung eines activen Bestandtheil mit einem anderen passiven Bestandtheil, der dem ersteren in allen seinen Verbindungen folgt."" Diese Ansichten von Berzelius fanden wenig Beifall und waren auf die Entwicklung der Wissenschaft von untergeordnetem Einfluss. Es ist kaum nöthig darauf aufmerksam zu machen, dass diese Paarlingstheorie von Berzelius keine Aehnlichkeit mehr hatte mit den Ansichten, die Gerhardt über die gepaarten Verbindungen ausgesprochen. Diess gab Gerhardt Veranlassung, wiederholt gegen den Missbrauch zu protestiren, den man von der von ihm vorgeschlagenen Bezeichnung mache."

Dass keine Aehnlichkeit mehr da war, ergiebt sich deutlicher aus der jetzt folgenden Besprechung von Gerhardt's späteren Paarungstheorieen, nämlich 1845, dass „die gepaarten Körper entstanden waren durch Substitution eines Restes an die Stelle eines Elementes," 1848, „dass sie diejenigen Verbindungen sind, die durch directe Vereinigung von zwei Kör-

pern unter Austritt von Wasser entstehen und fähig sind durch Aufnahme von Wasser beide Körper wieder zu erzeugen", bis sie endlich 1856, als „radicaux conjugués" nach der oben citirten Definition beschrieben wurden.

Man will also beweisen, dass Berzelius von Gerhardt seine ganze Paarungstheorie entlehnte, höchstens einige theoretische Speculationen hinzuthat, und damit nicht weiter kam, als bis zum Missbrauchen der von Gerhardt entlehnten Bezeichnung. War Berzelius Ansicht falsch, so war sie wenigstens nicht von Gerhardt entlehnt.

Dass das Wort Paarung von Gerhardt erfunden worden ist, hat Niemand bestritten, wenigstens nicht Berzelius. Weil die Thatsachen, auf denen der Begriff ruht, jedenfalls länger bekannt sind, als der 1839 construirte Name, so könnte auch der wissenschaftliche Begriff älter sein als der Name.

Lassen wir die Thatsachen reden.

1833 (Jahresb. S. 339) sagt Berzelius über die Weinphosphorsäure, dass „der Alkohol als integrirender Theil der Säure und nicht als ein damit verbundenes Oxyd betrachtet werden muss;" 1835 (S. 353) wird Mitscherlich's Benzidschwefelsäure mit den Säuren zusammengestellt, für welche „die Weinschwefelsäure und die Indigoschwefelsäure als Prototypen betrachtet werden können;" 1837 (S. 238) „lässt sich beweisen, dass die Mandelsäure Liebig's eine von diesen Verbindungen sei zwischen Säuren und einem organischen Körper, deren Beispiele jetzt zahlreich zu werden anfangen;" 1838 (S. 330 u. f.) stellt Berzelius gelegentlich einiger Betrachtungen über die organischen Radicale die Frage auf: „welche ist die grösste Zahl von Sauerstoffatomen, die in das Oxyd eines zusammengesetzten Radicales eingehen kann? In der anorganischen Chemie ist 7 die höchste bestimmt beobachtete Zahl. Man kann nun fragen: wird nicht in der organischen Natur die Serie fortgesetzt bis 2R + 9O, 2R + 11O, 2R + 13O, R + 5O, R + 6O u. s. w.? Man kann sagen, dass die Radicale, welche aus mehreren Atomen bestehen, sich vergrössern und deshalb eine grössere Zahl von Sauerstoffatomen aufnehmen können. Wenn wir aber das Verhalten bei den in dieser Hinsicht grössten Radicalen, oder denen der fetten Säuren mit bis zu 35 At. C zu Rathe ziehen, so begegnen wir den gewöhnlichen Zahlen R+3O und 2R+5O, worin über 100 brennbare Atome mit 5O verbunden sind. Die Vermuthung scheint also berechtigt, dass auch in der organischen Chemie 7 die höchste Zahl sei (wie in der Schleimsäure u. s. w.). Es ist wahr, dass für die Zusammensetzung vieler organischen Körper eine grössere Zahl von Sauerstoffatomen angegeben wird, aber bei zuverlässigen Analysen geht die Zahl selten bis 7." Es wird nun hierzu in einer Note bemerkt: „Hierbei muss erinnert werden, dass ich damit nicht sagen will, dass ich viele wiederholte und genau controlirte Analysen als unrichtig ansehen will, worin die Sauerstoffatome 7 übersteigen. Es giebt nämlich eine Verbindungsart, **gut bekannt und constatirt**, aber bisher für organische Körper weniger allgemein in Betracht gezogen, diejenige nämlich, bei welcher ein Oxyd eines organischen oder anorganischen Radicals sich mit einem nicht oxydirten

Körper (Beisp. Schwefelsäure mit Naphtalin), mit dem Oxyde eines organischen Radicals (Beisp. Isäthionsäure, Indigoschwefelsäure), mit dem Chloride eines organischen oder anorganischen Radicals u. s. w. vereinigt, und dabei sein Vermögen behält, sich mit Basen zu verbinden, ohne dass der damit verbundene Körper abgeschieden wird. Liebig hat (Jahresb. 1837, 238) ein merkwürdiges Beispiel in der Mandelsäure gegeben, welche augenscheinlich aus 1 At. Formylsäure und 1 At. Bittermandelöl besteht, obgleich die Zahl der Sauerstoffatome in dem zusammengesetzten Atome nicht grösser ist als 5. Es ist höchst wahrscheinlich, dass viele bestimmt charakterisirte organische Körper eine solche complicirte Zusammensetzung haben" u. s. w. — S. 392 desselben Berichtes theilt er seine schon vorher ausgesprochene Ansicht mit, dass „die organischen Salzbasen Verbindungen sind von organischen Oxyden mit Ammoniak, und dass der Ammoniakgehalt die Möglichkeit, sich mit Säuren zu verbinden, bedinge." S. 509 findet er seine Ansicht auch auf das Phloridzin von Stass (Zucker + Phloretin) anwendbar und endlich S. 352 stellt er für Dumas Chloressigsäure die bekannte Paarungsformel $C^2Cl^8+C^2O^8$ auf, worin man „wiederum einer Verbindungsart begegnet, wovon viele Beispiele bekannt sind, sowohl einfache wie zusammengesetzte Radicale enthaltend und worunter einige die Eigenschaft haben, dass das Oxyd mit Basen verbunden werden kann, ohne dass die Verbindung mit dem Chloride aufgehoben wird."

Die von Limpricht und Kekulé citirte Definition des Paarungsbegriffes war also bereits mehrere Male von Berzelius gegeben, als Gerhardt das, was schon Jedermann bekannt war, mit einem besonderen Namen bezeichnete. Berzelius säumte nicht, den Namen anzuwenden, weil derselbe der eigenthümlich innigen Bindung einen sehr passenden Ausdruck gab und weil er keinen Anlass hatte, durch das Einführen einer neuen Bezeichnung seinen eigenen Namen zu verherrlichen. Es handelte sich, wie sich Berzelius selbst äussert, rücksichtlich Dumas Betrachtungen über die Paarungen und die 7 Sauerstoffatome [Ann. Chem. Pharm. V, 353], „um eine Idee, welche, wenn die Wissenschaft dazu reif genug ist, sich einer grösseren Zahl von Naturforschern gleichzeitig aufdrängen muss, weil sie nothwendig Allen in die Augen fällt."

Was aus Berzelius Paarungsformeln durch Kolbe und Wurtz geworden ist, weiss jetzt die Wissenschaft.

Gerhardt verliess seine mit Berzelius Ansichten ziemlich übereinstimmende erste Paarungsdefinition, weil die Constitutionsformeln von Berzelius auf irgend welche Weise zu blossen Reactionsformeln umgewandelt werden mussten. Er suchte vergebens auf diesem Wege einen genügenden Ausdruck für die Thatsachen, bis er zuletzt zu der ursprünglichen Auffassung zurückkehrte, aber doch so, dass er jetzt statt von gepaarten Säuren von „radicaux conjugués," statt von „copules" [Paarlinge] von „radicaux constituants" sprach.

Diese endgültige Definition Gerhardt's verdient vollständig angeführt zu werden: (Traité IV, 604) „On peut considérer, comme conjugué le radical de tout corps susceptible de se transformer dans certaines réactions très simples en combinaisons appartenant à d'autres radicaux (radicaux constituants), ou le radical de tout corps résultant de la métamorphose de sem-

blables combinaisons. Les radicaux conjugués forment des oxydes, des sulphures, des chlorures etc., comme leurs radicaux constituants."

Der letzte Punkt, den ich bereits oben hervorgehoben habe, ist dagegen von Kekulé beim Citiren dieser Definition [Lehrb. 197] als überflüssig fortgelassen.

Wenn sich für Kekulé [Lehrb. 200] als Resultat seiner Betrachtungen über diese Gerhardt'sche Ansicht ergiebt, „dass Gerhardt den Begriff der gepaarten Körper eigentlich aufgegeben," so wird ferner die sehr richtige Bemerkung hinzugefügt, dass „man also immer da anfängt, gepaarte Radicale anzunehmen, wo die typische Betrachtung gerade aufhört.

Man könnte in Bezug auf die neuere Typentheorie diesen Satz auch so ausdrücken: man fängt mit gemischten Typen auf die gepaarten Körper angewandt eben da an, wo die typische Betrachtung gerade aufhört."

Paarung war für Gerhardt die Verbindung innerhalb des Radicals, nach Berzelius war gepaart, was den activen Theil des Ganzen ausmacht.

Nur einige Worte sind noch übrig zur Beleuchtung der „spöttischen Noten", womit Berzelius seinen Bericht über Gerhardt's erste Abhandlung über die gepaarten Körper begleitet haben soll.

Im Jahresb. für 1840 [S. 266] berichtet Berzelius über Gerhardt's „Versuche nach Dumas Substitutionsgesetzen die Verbindungen organischer Körper mit anorganischen Oxyden oder Säuren zu erklären," also nicht über die Entdeckung einer neuen Verbindungsart. „Um sich von der Bildung und den Eigenschaften dieser Substanzen Rechenschaft zu geben, nimmt Gerhardt an, es fänden bei der Einwirkung der Schwefelsäure zweierlei Reactionen statt. Entweder die Säure verliert ihre Sättigungscapacität, dann entsteht das Produkt durch Substitution, z. B. Sulphobenzid $C^{12}{}^{SO^2}_{H^5}$, oder die Säure behält ihre Sättigungscapacität, dann erfolgt die Verbindung durch Paarung. In vielen Fällen finden beide Reactionen gleichzeitig Statt, ein Theil wirkt dann substituirend, ein anderer paart sich mit dem entstandenen Körper, z. B. Sulphobenzoësäure $C^{14}{}^{H^4}_{SO^2}O^3 + SO^3$ ist Schwefelsäure gepaart mit Benzoësäure, in welcher ein Atom Wasserstoff substituirt ist durch SO^2."

Hier schliesst Berzelius, einen Ausspruch von Dumas citirend: „„Hier zeigt sich sogleich diese Zukunft so reich an erreichbaren Thatsachen und leicht zugänglichen Entdeckungen, welche die Substitutions-Theorie den Augen der Chemiker entschleiert.""

Da Berzelius 1835 (Jahresb. S. 418) für Mitscherlich's Sulphobenzid die Formel $C^{12}H^5 + SO^2$ und für die Benzidschwefelsäure die Formel $C^{12}H^5.SO^2 + SO^3$ aufgestellt hatte, ferner 1839 (Jahresb. S. 390) für die Sulphobenzoësäure die Formel $C^{14}H^4O^2 + 2SO^3$, so waren Gerhardt's Formeln, in so weit sie der eigenthümlichen Verbindungsart einen Ausdruck geben sollten, nicht neu. Sie waren neu nur in dem Punkte, dass sie nicht nur Paarungsformeln, sondern vor allen Substitutionsformeln sein sollten. Berzelius verwarf im Jahre 1840 eine Theorie, welche in den gepaarten Schwefelsäuren Substitutionsprodukte mit schwefliger Säure sehen wollte.

Achtzehn Jahre später (1858) entspann sich ein Streit zwischen Kekulé und Limpricht über die Sulphosäuren. Limpricht gab der Benzoëschwefelsäure die Formel $C^7{}^{H^4}_{SO^2}O^2$, also eine reine Substitutionsformel, statt der gemischten Gerhardt's, und nahm also in der Säure ein Substitutionsprodukt an, worin SO^2 (Sulphuryl oder schweflige Säure) für Wasserstoff eingetreten war. Kekulé schreibt die Säure: $C^7H^4O.SO^3$, d. h. ganz wie Berzelius, und fügt bei der Mittheilung von Limpricht's Ansicht folgende Bemerkungen hinzu: „Ich sehe zunächst nicht ein, was man damit sagen will: Die Sulphosäuren sind Substitutionsprodukte. In welcher Weise die Sulphobenzolsäure als Substitutionsprodukt des Benzols betrachtet werden soll, weiss ich nicht. Man sagt, die Gruppe SO^2 tritt in's Radical ein an die Stelle von Wasserstoff, sie substituirt; ich frage: was?" (Vgl. Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CII, 241 und 249; Kekulé, Lehrb. S. 195 und Ann. Chem. Pharm. CVI, 132).

86. Aus unserem Vergleich zwischen Berzelius und Gerhardt's Theorieen ergiebt sich also Folgendes:

In Bezug auf die Volumatomtheorie, und die verschiedenen Verbindungsformen der Radicale gab es keinen wesentlichen Unterschied, in so weit nicht das Vermeiden des Fehlerhaften in Berzelius Auffassung der Aequivalente der Gerhardt'schen Theorie zu Gute kam. Aber statt dessen waren Fehler entstanden, wo Berzelius Principien entweder nicht als Richtschnur gedient hatten oder zu weit getrieben wurden. Um des electrochemischen Gegensatzes nicht zu gedenken, mag nur als besonders wichtig theils Gerhardt's gänzliches Verkennen von der Bedeutung der chemischen Formeln, theils, jetzt etwas eingehender, seine eigene Aequivalenttheorie erwähnt werden.

Berzelius Theorie der Aequivalente war an und für sich richtig und nur in Bezug auf die Ausdrucksweise entschieden fehlerhaft. Gerhardt's Aequivalenttheorie war dagegen auch principiell falsch. Er liess sich nicht nur zu demselben irrthümlichen Analogieschluss, wie Berzelius, in Bezug auf die Aequivalenz mit der angenommenen Einheit verleiten, sondern er wurde im Streben, diese Aequivalenz bis über die thatsächlich gegebenen Grenzen auszudehnen, zu Ansichten geführt, die im schroffsten Widerspruche mit der ganzen Atomtheorie standen. Berzelius Aequivalentlehre blieb fast ohne Einwirkung auf die Atomgewichtsbestimmungen. Das Wasserstoffatom war seinem Gewichte nach richtig bestimmt, obgleich es in Bezug auf seine chemische Thätigkeit unrichtig beurtheilt wurde. Nur die Atome der drei Alkalimetalle und des

Silbers wurden zu gross angenommen, während Gerhardt in unmittelbarer Folge seiner absoluten Aequivalenttheorie für mehr als die halbe Anzahl der etwa sechzig Elemente die Atomgewichte um die Hälfte zu klein annehmen musste. Das Widersprechende in der Annahme der Gerhardt'schen Aequivalente, fe, au, pt . . . ist wie mir scheint augenfällig.*) Dass übrigens die Fehler in den Gerhardt'schen Atomgewichten sich verhältnissmässig weniger fühlbar machten, als der nachtheilige Einfluss von Berzelius Aequivalenten, erklärt sich daraus, dass die Fehler hier die schweren Metalle betrafen, also Elemente, deren Bedeutung nicht mit der des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und der Haloide zu vergleichen ist.

*) Man muss an die typische Denkweise mehr gewöhnt sein, als ich es bin, um mit Kekulé behaupten zu können, dass „die Annahme verschiedener Aequivalente für dasselbe Metall in keiner Weise der atomistischen Theorie widerspreche" (Lehrb. I, 113). Um ein grobes Gleichniss anzuwenden, so hindert z. B. nichts eine Billardkugel in drei Theile zu zerschneiden. Jeder Theil ist ein Dritttheil des Ganzen, aber die drei Theile zusammengelegt stellen uns nicht die Billardkugel wieder her. Das Ganze ist zerstört und unnütz gemacht. Wie wir mit der Säge die Kugel zertheilt haben, können wir nun mit der Schreibfeder auf dem Papiere z. B. das Atom des Goldes in drei Theile zerschneiden. Wir können beliebig mit den drei Theilen operiren, aber das Ganze ist zerstört, der Begriff des Atomes ist nicht mehr da. Doch hier lässt sich der Fehler leichter verbessern. Wir vergessen die Theilung und fangen von neuem an nach ganzen Atomen zu zählen. — Ich will hiermit nicht leugnen, dass Gerhardt's Ausweg den mehratomigen Verbindungen zu entgehen sinnreich war, und berechtigt, so lange es sich noch nicht um die Atomconstitution der chemischen Substanzen oder um eine Atomtheorie, sondern nur um eine Aequivalenttheorie handelte.

Es kann somit ein jeder in Gerhardt's Aequivalenten entweder mit Kolbe „ein Antasten der Heiligthümer der Wissenschaft, der multiplen Proportionen" sehen (Lehrb. I, 52), oder mit Schiff „einen bedeutenden Gewinn für die Uebersichtlichkeit, Gleichförmigkeit und Einfachheit der Formeln" (Ann. Chem. Pharm. 124, 158). Es kommt alles darauf an, ob man in Gerhardt's Theorie eine Atomtheorie oder eine Aequivalenttheorie erkennen will. Allerdings ist der erstere Name, auf Gerhardt's Theorie angewandt, nichts als ein Name.

Wie Berzelius neben der wahren Atomtheorie eine misslungene Aequivalenttheorie aufstellte, so legte Gerhardt in die Atomtheorie eine mit ihr unvereinbare Aequivalenttheorie. Berzelius Atome konnten deshalb, obgleich für lange Zeit unthätig gemacht, ihre volle Lebenskraft bewahren; Gerhardt's Atome waren ganz in die Aequivalente aufgegangen. — Es liegt übrigens in der Natur der Sache, dass eine jede Aequivalenttheorie falsch sein musste, so lange man nicht die Sättigungscapacität der Grundstoffe erkannt hatte.

Sehen wir von diesen wesentlichen Verschiedenheiten ab, so lässt sich freilich kaum läugnen, dass Gerhardt nur weiter fortgeführt hat, was Berzelius angefangen und vorbereitet hatte. Die Kühnheit, welche jeden Schritt Gerhardt's bei der Entwicklung seines Systemes bezeichnete, war Berzelius fremd und machte ihm die neuere Richtung verdächtig. Wo Berzelius bei dem unmittelbaren Ergebniss der Erfahrung stehen blieb, zog Gerhardt die äussersten Consequenzen; wo Berzelius nur andeutungsweise auf eine augenfällige Gesetzmässigkeit hinweisen konnte, sprach Gerhardt ein allgemein gültiges Gesetz aus. Der glückliche Erfolg bei den ersten Schlussfolgerungen aus der Wasserformel hatte ihn dreist gemacht; er ging weiter, aber, wo er den richtigen Weg ging, doch denselben Weg wie bedachtsamer und sicherer vor ihm Berzelius. Die Gerhardt'sche Theorie ist nur eine besondere Entwicklungsphase der Atomtheorie von Berzelius, der electrochemischen Anschauungsweise entkleidet und äusserlich in neue fremdartige Formen gebracht.

Wie Gerhardt selbst, nachdem er seinen ausschliesslich oppositionellen Standpunkt schon längst verlassen hatte, seine Stellung zu Berzelius beurtheilte, lässt sich aus folgender Aeusserung (in der Vorrede seines Lehrbuches) deutlich ersehen: „La dernière édition française du Traité de Chimie de Berzelius n'ayant pas été achevée par suite de la mort du célèbre chimiste suédois, je m'étais chargé de complèter cet important ouvrage, que la haute réputation de l'auteur plaçait au premier rang parmi les livres de science. J'ai cru de mon devoir de respecter le travail de cet illustre maître, tel qu'il la composé et publié de son vivant."

87. Wir gehen jetzt zu der neueren Typentheorie über, wie sie sich im Lehrbuche von Kekulé in unseren Tagen entwickelt hat.

Wie schon bemerkt, ist sie besonders durch das Erkennen der Atomigkeit der Grundstoffe bezeichnet, und steht somit zu der Typentheorie von Gerhardt in demselben Verhältnisse, wie Kolbe's chemisches Lehrgebäude zu der ursprünglichen Theorie von Berzelius. Wie wir vordem Berzelius und Gerhardt verglichen haben, so wären also jetzt die Ansichten von Kolbe und Kekulé mit einander zu vergleichen. Weil aber alles, was in beider Ansichten neu ist, ohne Ausnahme ins Bereich des neuen Begriffes der Atomigkeit fällt, so wird uns zu dieser vergleichenden Darstellung bessere Gelegenheit geboten, wenn wir im Folgenden diesen

wichtigen Gegenstand ausführlicher besprechen. Einige allgemeine Bemerkungen in Bezug auf die Bedeutung der neueren typischen Auffassungsweise an und für sich mögen für jetzt hinreichen.

88. Der hauptsächlich bestimmende Unterschied muss jetzt derselbe wie früher sein, d. h. die verschiedene Auffassung von der atomistischen Beziehung des Wasserstoffs zum Sauerstoff. Die Formeln KO,HO und ḰHO können immer noch als Träger dieses Unterschiedes bezeichnet werden.

Die Typen sind aber durch die neue Anschauungsweise wesentlich verändert und mit Berzelius Verbindungsformen kaum noch zu vergleichen.

Das blosse Vorhandensein des Typus Chlorwasserstoff, welcher schon von Anfang an als Substitutionsprodukt des Wasserstofftypus hätte überflüssig erscheinen können, deutet mit Bestimmtheit darauf hin, dass die Gerhardt'schen Typen nicht nur die quantitativen Gesetzmässigkeiten, sondern auch die Aehnlichkeiten in rein qualitativer Hinsicht („les rapports, les analogies, les réactions") ausdrücken sollten. Jetzt ist davon keine Rede mehr. Alles bezieht sich auf Zahlenverhältnisse, welche durch die Typen im Voraus bestimmt sind.

Bei der Bereicherung, welche die Theorie durch das Einführen von gemischten Typen gewonnen hat, kann allerdings eine jede Verbindung typisch geschrieben werden. Man reiht in beliebiger Zahl $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O$ an HH, $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ an $\begin{matrix}H\\HN\\H\end{matrix}$ und lässt so aus diesen gedachten Atomcomplexen die zu erklärende Verbindung entstehen. Welche Vortheile dadurch gewonnen werden, ist jedoch schwierig einzusehen.

Bei den früher angeführten Beispielen atomistisch aufgefasster Verbindungen ging ich von den älteren electrochemischen Formeln aus, oder liess, des besseren Vergleiches wegen, die neueren Formeln aus den älteren sich entwickeln. Natürlich ist dieser Weg nicht der einzig mögliche. Kennen wir die Sättigungscapacität und den allgemeinen chemischen Charakter eines Radicals, so müssen wir auch ohne weiteres die verschiedenen Verbindungen, deren es fähig ist, voraussehen und in Formeln ausdrücken können. Vom Glyceryl wissen wir, dass es als dreiatomiges Alkoholradical wirkt, d. h. dieselbe chemische Wirkungskraft ausübt, wie drei Atome eines einatomigen Alkoholradicales. Neben den einfachen Haloïd-, Sauerstoff-, Stickstoff-Verbindungen u. s. w., muss es also auf verschiedene Weise gemischte Verbindungen bilden können, wie z. B. neben dem Chloride $C^3H^5.Cl^3$, dem Oxyde

$C^3H^5.O^3.C^3H^5$ und dem Hydrate $C^3H^5.O^3.H^3$ auch ein Oxychlorid $C^3H^5.{O \atop Cl}$ zwei Chlorhydrate: $C^3H^5.{Cl \atop O.^2H^2}$ und $C^3H^5.{Cl^2 \atop O.H}$, und ein Oxydhydrat $C^3H^5.{O \atop O.H}$. Ebenso die gemischten Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen, wie

$$C^3H^5.{NH^3 \atop O^2.H^3} \quad C^3H^5.{2NH^3 \atop O.H}\text{*)}$$

Man kann nun typische Musterbilder aufbauen und die Formeln danach typisch schreiben. So finden wir in Limpricht's Lehrbuch, S. 469, zur Erklärung der Glycerylverbindungen elf verschiedene Typen aufgestellt, wie für die Glycerinphosphorsäure und das Jodhydrin Berthelot's und de Luca's die folgenden:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 \\ \\ \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H^2\\C^3H^5\\PO\end{matrix}\right\}O^3 \\ \left.\begin{matrix}\\H^3\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \\ \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}O^2 \\ \left.\begin{matrix}\\J\end{matrix}\right\}\end{matrix}$$

oder nach unserer Schreibweise:

$${H.O \atop H.O}\overset{'''}{P}O.O.\overset{'''}{C^3H^5}.{O.H \atop O.H} \text{ und } \overset{'''}{C^3H^5}.{O.H \atop {O. \atop O.}}\overset{'''}{C^3H^5}.J.$$

Ob das rechte Verständniss der fraglichen Verbindungen durch diese typischen Musterbilder erleichtert werde, ist allerdings mehr als zweifelhaft.

Auf dieselbe Weise lassen sich nun auch die **gepaarten Körper** typisch auseinandersetzen, z. B. (Kekulé's Lehrb. Th. II, 2) Bernsteinsäure:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\CO\\CO\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\text{, Typus: }\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\ \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\\ \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\\ \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C}O\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\Bigg\}\overset{''}{C}^2H^4\text{, Typus: }\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

Jedenfalls ist Kolbe's Paarungsformel: ${HO. \atop HO.}\left({C^2O^2 \atop C^2O^2}C^2H^4\right)O^2$ oder, wenn wir nach Volumatomgewichten statt Aequivalenten zählen: ${H.O.CO. \atop H.O.CO.}C^2H^4$, ohne jedes Musterbild bei weitem mehr anschaulich und leicht verständlich,

---

*) Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass auch bei der älteren Auffassung der Amphidverbindungen ganz dieselben Verbindungen sich voraussehen lassen, wenn man nur die Bedeutung der mehratomigen Radicale recht verstanden hat, z. B. $C^6H^5.Cl^3$; $C^6H^5O^3$; $C^6H^5O^3,3HO$; $C^6H^5.{O^2 \atop Cl}$; $C^6H^5.{Cl \atop O^2,2HO}$; $C^6H^5.{Cl^2 \atop O,HO}$; $C^6H^5.{O^2 \atop O,HO}$.

Ein Unterschied liegt darin, dass man vom Sauerstoff als Einheit ausgehend auch die Existenz der Körper $C^6H^5.{Cl^2 \atop O}$ und $C^6H^5.{O \atop O^2.2HO}$ muthmaassen könnte.

um die allerdings nicht unwichtige Raumersparniss ganz unberücksichtigt zu lassen.

89. Aber es ist jetzt nicht mehr nöthig, das Unbefriedigende in der typischen Schreib- und Auffassungsweise nachzuweisen, wie ich es vor vier Jahren rücksichtlich dieses Gegenstandes versucht habe.*) Die Typentheorie als solche scheint ihre Rolle ausgespielt zu haben. Sogar ihre eifrigsten Anhänger fangen an, eine Schreibweise zu benutzen, welche sich der älteren immer mehr nähert. Von gemischten und condensirten Typen wird immer weniger gesprochen. Die einfache, wenn auch lange Zeit zu wenig beachtete Thatsache, dass die Radicale sowie die Grundstoffe selbst eine verschiedene Sättigungscapacität besitzen, ist schon dermaassen zum Allgemeingut geworden, dass man es nicht mehr so unbedingt wie früher nöthig findet, bei jeder besonderen Verbindung eines Radicales daran zu erinnern, dass die complicirteren Verhältnisse aus den einfacheren sich herleiten lassen, oder dass z. B. $3 + 3$ als ein Produkt von dreimal $(1 + 1)$ aufgefasst werden könne.

Nur eine besondere Art von typischen Rechnungsaufgaben möchte ich nicht unerwähnt lassen, weil sich dadurch besonders kundgiebt, wie leicht die typischen Zahlenverhältnisse und die typische Schreibweise irre führen können. Man scheint die Regel festgestellt zu haben, dass eine jede Formel typisch richtig sei, wenn nur bei dualistischer Vertheilung des Ganzen beiderseits dieselbe Menge von Atomeinheiten vorhanden ist. Bei Kenntniss der Sättigungscapacität der Schwefelsäure konnte man nach der älteren Auffassungsweise keine wirkliche Verbindung zwischen, z. B. 99 At. CaO und einem Atom SO^3 annehmen. Man musste $CaO, SO^3 + 98CaO$, oder jetzt, wenn wir die Amphidverbindung atomistisch zu erklären suchen, $Ca.O^2.SO^2 + 98CaO$ schreiben und aller Wahrscheinlichkeit nach ein blosses Gemenge von Gyps und Kalk darin sehen. Die typische Formel $\left.\begin{matrix}\ddot{C}a^{99}\\ \ddot{S}O^2\end{matrix}\right\}O^{100}$, Typus $100H^2O$, giebt kaum der Annahme Raum, dass nicht eine wahre chemische Verbindung vorliege. Der schwefelsaure Kalk muss electrochemisch CaO, SO^3 oder bei der nöthig befundenen näheren Gruppirung der Atome $Ca.O^2.SO^2$ geschrieben werden. Eine andere Formel ist nicht möglich. Für die moderne typische Auffassung hat die Formel $\left.\begin{matrix}Ca\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2$ eigentlich nur einen conventionellen Werth. Man schreibt mit ganz demselben Rechte $\left.\begin{matrix}Ca\\ SO\end{matrix}\right\}O^3$, Typus $3H^2O$, oder $\left.\begin{matrix}Ca\\ SO^4\end{matrix}\right\}$, Typus 2 $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$, oder endlich $\left.\begin{matrix}Ca\\ S\end{matrix}\right\}O^4$, Typus $4H^2O$. So

*) „De organiska kropparnes konstitution." Lund 1864.

schreibt man die einbasische Phosphorsäure $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{PO}\\H\end{matrix}\right\}O^2$, Typus $2H^2O$, während die Salpetersäure $\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O$ geschrieben wird. Bei Formeln dieser Art ist der gedachte Typus (der doch jedenfalls nachträglich construirte) immer noch die Hauptsache. Von der eigentlichen Ursache der gegenseitigen Bindung ist nicht die Rede. Dass diese Formeln nicht im entferntesten die innere Constitution zu erkennen geben, ist kaum nennenswerth. Kurz, es sind wahre typische Formeln.

90. Schon in Gerhardt's Händen waren die Radicale und die rationellen Formeln etwas Unbestimmtes und Schwankendes geworden, in Kekulé's Auffassung trat dieser Charakter noch entschiedener hervor und steigerte sich fast bis zur Bedeutungslosigkeit dieser der älteren Auffassung entnommenen Ausdrücke. Die im Lehrbuche gegebenen Definitionen der genannten Begriffe lassen in dieser Beziehung nichts zu wünschen übrig. So lesen wir (Kekulé's Lehrbuch I, 146 und 152) in Bezug auf die Radicale:

„Die Radicale sind nicht etwa in den bestehenden Verbindungen enthaltene, in sich fester zusammenhängende Atomgruppen, vielmehr nur Reste, die bei gewissen Reactionen unangegriffen bleiben.“

„Es sind die Reste, bei welchen wir in den gerade anzustellenden Betrachtungen einhalten, von deren Zusammengesetztsein und etwaigen Zersetzungen wir für den Augenblick absehen und die wir desshalb als den Elementen analog betrachten.“

„Die Annahme der Radicale ist nur ein Hülfsmittel der Betrachtung, aber die Radicale selbst sind keine existirenden Grössen.“

Und über die Bedeutung der rationellen Formeln [S. 157]:

„Welche der verschiedenen rationellen Formeln man für bestimmte Fälle gerade gebrauchen will, ist wesentlich eine Frage der Zweckmässigkeit. Die Berechtigung der Annahme verschiedener rationeller Formeln für dieselbe Substanz kann (nach den gegebenen Betrachtungen) nicht bezweifelt werden. Dabei muss man natürlich im Auge behalten, dass die rationellen Formeln nur Umsetzungsformeln, aber keine Constitutionsformeln sind, dass sie nichts anderes sind als Ausdrücke für die Metamorphosen der Körper und Vergleiche der verschiedenen Substanzen unter einander, dass sie aber in keiner Weise die Constitution, d. h. die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung ausdrücken sollen.“

„Diess verdient ganz besonders hervorgehoben zu werden, weil merkwürdigerweise manche Chemiker noch jetzt der Ansicht sind, man könne aus dem Studium der Metamorphosen die Constitution der Verbindungen mit Sicherheit herleiten und man könne diese, also die Lagerung der Atome, in der chemischen Formel ausdrücken. Dass diess letztere nicht möglich ist, bedarf nicht eines besonderen Beweises.“

Kekulé hat selbst die Kritik dieser Ansichten übernommen. Rücksichtlich der Radicale lesen wir schon im ersten Theile des Lehrbuches [S. 522] bei Gelegenheit der atomistischen Erklärung der Essigsäure Folgendes:

„Von den 4 Wasserstoffatomen wird das eine vorzugsweise hinweggenommen, vielleicht weil es mit der Kohlenstoffgruppe nur in indirecter Verbindung steht. Die drei anderen Wasserstoffatome sind durch Chlor u. s. w. substituirbar, sie zeigen eine völlig verschiedene Function, vielleicht weil sie direct an Kohlenstoff gebunden sind. Von den Sauerstoffatomen wird bei vielen Reactionen nur das eine weggenommen. Dabei bleibt häufig die Gruppe: C^2H^3O unzersetzt, vielleicht weil alle Atome in directer Verbindung mit Kohlenstoff stehen“ u. s. w.

Wer in den Radicalen wirklich „existirende Grössen“ oder „in sich fester zusammenhängende Atomgruppen“ annimmt, kann schwerlich mehr behaupten, als dass die Bestandtheile eines Körpers ausser- und innerhalb des Radicales „eine völlig verschiedene chemische Function zeigen“. Wer die Radicale auf ihre letzte Ursache zu verweisen sucht, kann diese Ursache nur in der inneren Natur der Elementaratome und in der verschiedenen Art ihrer gegenseitigen Bindung finden.

Noch weniger ist es jetzt nothwendig, die Ansichten von Berzelius gegen die Definition der rationellen Formeln zu vertheidigen. Die Constitutionsformeln der aromatischen Verbindungen, welche, auf den Versuchen von Fittig und Tollens fussend, heutigen Tages in so hohem Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch nehmen, sind ja von Kekulé aufgestellt. Eine schönere Widerlegung seiner eigenen Definition wäre wohl schwierig zu finden.*)

*) Die viel besprochene Frage über mehrere Formeln für dieselbe Substanz reducirt sich natürlich ganz einfach auf die Annahme oder Nichtannahme von Constitutionsformeln. Je geringer also die Neigung für Formeln, die den atomistischen Bau ausdrücken sollen, je grösser auch die Vorliebe für mehrere Formeln. So findet Kekulé es einleuchtend, dass für die meisten Substanzen verschiedene rationelle Formeln möglich sind“ (Lehrb. I, 157). Gerhardt will wenigstens aus praktischen Gründen, so weit möglich, mehrere Formeln vermeiden, wie es sich aus folgender Aeusserung deutlich ergiebt: „Il peut sans doute y avoir des inconvénients dans cette application de plusieurs formules rationelles à un seul et même corps; dans ma manière de noter, je n'ai besoin que de deux formules pour certains corps (aldehydes, acetones, amides), une seule me suffit pour la plupart des autres corps“ (Traité IV, 581). Limpricht sucht durch besondere Beispiele nachzuweisen, dass „man mehrere rationelle Formeln nur mit grösster Vorsicht anwenden dürfe“ (Lehrb. S. 14), und endlich erklärt Kolbe, ge-

91. Zu Berzelius Zeit musste es noch heissen: „Unsere rationelle Einsicht beschränkt sich darauf, dass wir eingesehen haben, dass zusammengesetzte Radicale existiren." Wir lösen jetzt die Radicale bis in ihre einfachsten Bestandtheile auf, glauben die Verbindungsgesetze der Elementaratome ermittelt zu haben, und stellen an unsere Formeln die Forderung, dass sie bis in die kleinsten Details den inneren Bau des Ganzen angeben sollen. Mit einem Worte, die Ermittelung der rationellen Zusammensetzung, so aufgefasst, wie sie Berzelius von Anfang an auffasste, ist heut zu Tage, wie jemals vorher, „der Gegenstand des Strebens aller derjenigen" geworden, „die sich mit der organischen (oder anorganischen) Chemie beschäftigen."

92. Die neueren Schreibweisen der Formeln, welche die typische zu verdrängen scheinen, müssen mit diesem allgemeinen Streben in nächster Beziehung stehen. Es handelt sich um die bequemste Art und Weise, auch unsere erweiterte Erfahrung über die Constitution anschaulich und klar auszudrücken.

Vielerlei Schreibweisen sind so entstanden, und zwar meistens nur verschiedene Variationen des typischen Formelbaues, indem man die leicht bewegliche typische Form, wie es gelegentlich am passendsten erschien, etwas veränderte:

So schrieb z. B. Wislicenus die Milchsäure (Zeitschr. für Chem. 1863, 86), Heintz die Diglycolamin- und die Diglycolamidsäure (1863, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 148):

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{CO}\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{C^2H^4}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\\ H\end{matrix}\right\}O \qquad \overset{'''}{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''''}{CO}\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{CH^2}\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{CH^2}\\ \left.\begin{matrix}\overset{''''}{CO}\\ H\end{matrix}\right\}\overset{''}{O}\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}\\ H\\ H\end{matrix}\right. \qquad N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{CH^2}\\ \left.\begin{matrix}\overset{''''}{CO}\\ H\end{matrix}\right\}\overset{''}{O}\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{CH^2}\\ \left.\begin{matrix}\overset{''''}{CO}\\ H\end{matrix}\right\}\overset{''}{O}\end{matrix}\right\}\\ H\end{matrix}\right.$$

legentlich der Frage über die zwei typischen Formeln des Chlorlactyls: „dass er ein so weites chemisches Gewissen nicht besitze, und ein solches Dogma niemals unterschreiben möchte, auch wenn mehr als eine schwache Hypothese auf dem Spiele stände" (Ann. Chem. Pharm. CXIII, 224).

Man möchte wohl jetzt darüber einig sein, dass ein gewisser Körper auch eine gewisse Zusammensetzung haben muss, wenn es auch noch lange dauern mag, ehe die Chemiker in jedem Falle sich über einen gewissen Ausdruck für die Zusammensetzung einigen können, besonders da, wo die qualitativen Verhältnisse dargelegt werden sollen.

Ebenso Butlerow (Zeitschr. für Chem. 1863, 514; Butlerow's Lehrb. 1867)

$$\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ 2(CO) \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix}\right. \\ \left\{\begin{matrix} CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} O \qquad \begin{matrix} H \\ CO \\ CH^2 \\ CH^2 \\ CO \\ H \end{matrix}\begin{matrix} O \\ \\ O \\ \\ O \end{matrix} \qquad \left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left\{\begin{matrix} CH^2(C^2H^5) \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Bernsteinsäure Aethyläther Diglycolsäure Essigsäure Buttersäure.

Butlerow bemerkt, dass er „gerade solche nicht ganz bequeme Formeln zum Ausdruck der chemischen Structur anwende, weil dieselben ihrer Gestalt nach den typischen ziemlich nahe stehen und darum wohl leichter als irgend welche anderen zu verstehen sind.“ Weil in Schweden die Typentheorie nie Eingang gewonnen hat, so habe ich auch nie Anlass finden können, dieser Theorie zu Gunsten die unbequemen Formeln den bequemen vorzuziehen.

93. Ich bin mit Kolbe bei der alten Formelsprache von Berzelius stehen geblieben, weil sie bei weit grösserer Einfachheit und Raumersparniss, wie mir scheint, viel deutlicher als jede andere den atomistischen Bau des Ganzen hervortreten lässt, und weil sie ausserdem die einzige ist, welche auch den qualitativen (electrochemischen) Verhältnissen Rechnung trägt. Eine chemische Zeichensprache, welche „in der Bequemlichkeit des Ausdrucks, der Deutlichkeit der Darstellung und der Leichtigkeit des Verständnisses“ (Kopp, Gesch. d. Chem. I, 400) die von Berzelius gegebene übertrifft, möchte noch lange auf sich warten lassen.

Schreiben wir also die Milchsäureformel: $H.O.CO\frown C^2H^4.O.H$, so erkennen wir sogleich, nicht nur die gegenseitige Anordnung der Atome, sondern auch die gleichzeitig sauren und alkoholischen Eigenschaften des Ganzen.

Heintz brauchte volle zwei Seiten, um die Formeln seiner höchst interessanten Glycolylverbindungen zu erörtern. Schreiben wir:

$$\begin{matrix} H.O.CO\frown CH^2 \\ H.O.CO\frown CH^2 \end{matrix}\overset{'''}{NH} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H.O.CO\frown CH^2 \\ H^2.\overset{'''}{N}.CO\frown CH^2 \end{matrix}\overset{''}{O},$$

Diglycolamidsäure Diglycolaminsäure

so erklären sich die Formeln und damit die Eigenschaften und die Reactionen wie von selbst. — Ebenso leichtverständlich sind die Formeln:

$$\begin{matrix} H.O.CO \\ H.O.CO \end{matrix}\overset{''}{C^2H^4}, \quad CH^3\frown CH^2.\overset{''}{O}.CH^2\frown CH^3, \quad \begin{matrix} H.O.CO\frown CH^2 \\ H.O.CO\frown CH^2 \end{matrix}\overset{''}{O}$$

Bernsteinsäure. Aethyläther. Diglycolsäure.

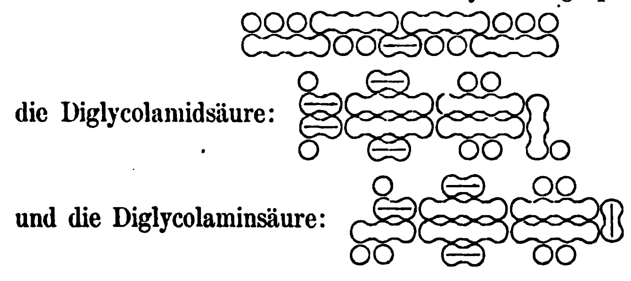
$$H.O.CO\frown CH^3 \quad \text{und} \quad H.O.CO\frown CH^2\frown CH^2\frown CH^3.$$

Essigsäure. Buttersäure.

Natürlich können wir die gepaarten Körper nach Belieben mehr oder minder vollständig auflösen. So wäre die Buttersäure mehr empirisch $H.O.CO\frown C^3H^7$ oder $H.O.C^4H^7O$; die Milchsäure vollständiger rationell, wenn auch der Paarungscomponent C^2H^4 aufgelöst wird, entweder $H.O.CO\frown CH^2\frown CH^2.O.H$ oder $H.O.CO\frown CH{}^{CH^3}_{O.H}$ (Aethylen- und Aethylidenmilchsäure).

Fürchtet man sich vor dem Paarungszeichen, weil es an einen veralteten Begriff erinnert, so kann man es weglassen, und braucht dann nur zwischen den Zeilen zu lesen, was nicht besonders ausgedrückt da steht, d. h. was Radical ist und was nicht.

Dass Berzelius Schreibweise nicht nur die Vorzüge einer grösseren Einfachheit und Leichtverständlichkeit vor den verschiedenen Variationen der typischen Schreibweise besitzt, zeigt sich am deutlichsten darin, dass nach Berzelius, aber vollständig atomistisch geschriebene Formeln sich ohne Veränderung unmittelbar graphisch umschreiben lassen. So wird der Aethyläther graphisch:



die Diglycolamidsäure:

und die Diglycolaminsäure:

Das heisst, die mit Rücksicht auf die Sättigungscapacität der Grundstoffe modificirte Schreibweise von Berzelius giebt unmittelbar den einfachen Kettenbau an, welchen wir als den vorwaltenden bei Verbindungen mehratomiger Elemente annehmen. Will man eine nach den Gesetzen der Typentheorie aufgelöste Formel graphisch schreiben, so muss man erst das hübsch aussehende, zusammengeklammerte Gebäude niederreissen. Das Schreiben von Links nach Rechts hat also auch andere Gründe als die Ersparniss des Papieres und das unmittelbare Angeben des positiv und negativ Wirkenden. Auch hier hat Berzelius praktischer Scharfblick sogar weit mehr geleistet, als von ihm selbst vorausgesehen werden konnte.

Es leuchtet hieraus ein, dass man bei Anwendung von Berzelius Schreibweise nie graphische Formeln anzuwenden braucht, ausser in

den früher angedeuteten Fällen, wo man sich auch über die relative Lage der Angriffspunkte eine Vorstellung machen will. Die etwas grössere Anschaulichkeit ist der einzige Vorzug der graphischen Zeichen.

Als ich während des Nachsommers 1863 mit der vorher erwähnten Arbeit („Om de organiska kropparnes konstitution." Lund 1864), in welcher sich die obigen Formeln sämmtlich finden, beschäftigt war, sprach ich als meine Ueberzeugung aus, die kommende Zeit werde nur die Formeln genügend finden, welche sich unmittelbar in graphische Zeichen überführen lassen. Ich bezweifelte also bereits damals nicht, dass Berzelius die Aufgabe der rationellen Formeln richtig beurtheilt habe.

94. Es geht in der Wissenschaft wie im täglichen Leben, man findet es natürlich die Alleinherrschaft der Mode anzuerkennen, und verwirft deshalb das Alte, weil es alt ist, ohne weitere Rücksicht darauf, ob das Neue auch das Bessere sei. Glücklicherweise ist die Mode launenhaft. Sie wird bald müde ihre Blicke nach vorn zu richten und wendet sich nach und nach wieder rückwärts. Es wird so endlich Gelegenheit geboten, die Vorzüge des Alten und des Neuen mit einander zu vergleichen.

Ich habe schon im Vorhergehenden bemerkt, dass Kekulé's graphische Formeln einen Wendepunkt der ganzen typischen Auffassung bezeichneten. Sie mussten schon an und für sich zu Widersprüchen gegen die Grundprincipien der Theorie führen, indem dadurch den rationellen Formeln ganz dieselbe Bedeutung ertheilt wurde, welche Berzelius Theorie ihnen beilegte. Sie mussten endlich ebenso unerlässlich zur Anwendung von Berzelius Schreibweise führen. Man ist also hier durch Vermittlung der graphischen Formeln zum Alten zurückgekehrt; die graphischen Zeichen sind hier das Aeltere, die Buchstabenbezeichnung ist das Neuere gewesen.

Im ersten Theile von Kekulé's Lehrbuch haben sich die typischen Formeln noch erhalten. Die graphischen Formeln stehen noch ganz isolirt da. In der zweiten Lieferung des zweiten Bandes (1864) finden sich schon hier und dort die von Links nach Rechts geschriebenen Formeln neben den typischen, z. B. (Th. II, 409) $HO,C^4H^2.CO.OH$ neben $\left.\begin{matrix}C^4H^2.CO\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, (eine Formel, die schon an und für sich nicht mehr wahrhaft neutypisch ist.) Mit dem Aufstellen der Constitutionsformel des Phenyls zu Anfang 1865 kommt die typische Schreibweise immer sparsamer vor, während die in Buchstaben übersetzten graphischen Formeln immer unbeschränkter vorherrschen.

Weit früher als Kekulé fing Erlenmeyer an, eine Schreibweise zu benutzen, die derjenigen von Berzelius oder Kolbe sehr nahe kommt. Während Kekulé's Buchstabenformeln der Theorie gemäss lange Zeit gar nichts mit der Constitution zu thun hatten, liess Erlenmeyer sehr bald seine Buchstaben dieselbe Rolle übernehmen, welche Kekulé fast ausschliesslich den graphischen Zeichen vorbehalten hatte. Er musste desshalb auch viel leichter das Ungenügende in der typischen Schreibweise erkennen.

Während einer Reihe von Jahren (1860—1866) in verschiedenen Abhandlungen der Zeitschr. f. Chem. mitgetheilt, liegen uns jetzt Erlenmeyer's theoretische Ansichten in den ersten Lieferungen des „Lehrbuchs der organischen Chemie," gesammelt und übersichtlich vor.

95. Vergleichen wir unsere Weise die Formeln zu schreiben mit denjenigen von Erlenmeyer und Kekulé, so zeigt sich sogleich, dass die letzteren wenigstens darin mit den rein typischen übereinstimmen, dass die electrochemischen Verhältnisse gar nicht berücksichtigt werden, und zwar nicht nur so, dass man, um die Selbständigkeit zu bewahren, rechts das schreibt, was Berzelius zur linken Seite führte, und umgekehrt, sondern eher in der Weise, dass die Stellung rechts oder links gar keine Bedeutung hat. Uebrigens verdient als besonders bezeichnend erwähnt zu werden, dass der Wasserrest HO oder das Hydroxyl und andere ähnliche übersättigte Sauerstoffverbindungen als selbständig wirkende Radicale angenommen werden.

Weil die Annahme des Radicales HO und anderer ähnlicher Radicale in den gewöhnlichen Amphidverbindungen auf die äussere Form der chemischen Formelsprache einen sehr wesentlichen Einfluss ausüben muss, will ich diese besondere Frage einer Prüfung unterwerfen.

Ich schreibe das Kalihydrat $\overset{\prime}{K}.\overset{\prime\prime}{O}.\overset{\prime}{H}$, den Salpeter $\overset{\prime}{K}.\overset{\prime\prime}{O}.\overset{\prime}{N}O^2$. Nach der fraglichen Schreibweise würde man $\overset{\prime}{K}.\overset{\prime}{O}H$ oder $\overset{\prime}{K}.H\overset{\prime}{O}$, $K.ONO^2$ oder $\overset{\prime}{K}.\overset{\prime}{N}O^3$ schreiben müssen.

Insofern es sich um den alten Streit über die Zusammensetzung der Amphidsalze handelt, könnte ich ohne weiteres auf die Stelle des Lehrbuches von Berzelius (5. Aufl. III, 12 bis 18) verweisen, wo er Davy's Haloidtheorie bespricht und gegen

dieselbe seine Ansicht begründet, dass es richtiger sei KO,HO als K.HO², KO,NO⁵ als K.NO⁶, KO,SO³ als K.SO⁴ zu schreiben. Die fragliche Schreibweise ist wenigstens nicht neu. Aber unser Standpunkt ist jetzt ein wesentlich anderer, als zur Zeit des Berzelius-Davy'schen Meinungsstreites.

Berzelius musste sich mit dem Erfahrungssatze begnügen, dass „jedes amphotere Salz für sich ein Ganzes bilde, zusammengesetzt aus 3 (oder mehreren) Grundstoffen, über deren innere Anordnung nichts bekannt ist, das aber auf mehrfache Weise durch chemische Einflüsse getheilt werden kann," und sah „seine Vorstellungsweise" (er konnte weder seine eigene noch Davy's Ansicht als „wirkliche Theorie" bezeichnen) als die richtigste an, weil derselben gemäss „die Zersetzungs- und Zusammensetzungsphänomene am häufigsten geschehen" und weil sie in der Anwendung „durchweg consequent mit sich selbst bleibt".

Wir kennen jetzt die Sättigungscapacität der Grundstoffe und finden in ihr eine Möglichkeit auch die Verbindungen zweiter Ordnung zu erklären.

Berzelius Amphidformeln KO,HO; KO,NO⁵; HO,SO³, in dieser Weise atomistisch aufgefasst, sind für uns K.O.H; K.O.NO²; H².O².SO², das heisst wir erkennen zwei durch den amphogenen Sauerstoff zusammengehaltene Radicale, von denen uns die Erfahrung gezeigt hat, dass sie auch in anderen Verbindungsformen als Radicale wirken.

Diese unsere Ansicht müssen wir jetzt als die richtige ansehen, weil sie, wie damals die ältere, am besten alle „Zusammensetzungs- und Zersetzungsphänomene" erklärt, und weil sie die einzige ist, welche „durchweg consequent mit sich selbst bleiben kann." Die von Berzelius gegebenen Gründe bleiben auch hier ausreichend, weil diese atomistischen Formeln, electrochemisch aufgefasst, auf ganz denselben Principien fussen, wie diejenigen von Berzelius, oder überhaupt ganz dieselben sind, nur rationell statt empirisch geschrieben.

Dulong's Formeln K.NO⁶, K.SO⁴ waren auf dieselbe Weise empirisch, wie Berzelius Amphidformeln, sie erklären ebenso wenig die wahre Ursache der gegenseitigen Bindung, wenn sie auch eine entschieden ausgesprochene, aber freilich desshalb nicht richtige

Hypothese*) über die innere Anordnung der Atome nach der Vereinigung einschliessen.

Wenn man jetzt zu diesen Dulong'schen Formeln zurückkehrt, so giebt man dadurch zu erkennen, dass man die Amphidverbindungen nicht wirklich rationell aus der Sättigungscapacität der Grundstoffe zu erklären vermag.

Nimmt man den Standpunkt ein, auf dem sich Kekulé's System jetzt befindet, und von welchem aus die Gerhardt'schen Ansichten schon ebenso veraltet und unnütz erscheinen müssen, wie früher die von Berzelius, so lässt sich gegen die Formeln $K.NO^3$, $K^2.SO^4$ nichts einwenden, sie entsprechen vollständig der Theorie über die Sättigung der Grundstoffe.

Wollte dagegen Erlenmeyer nach seiner Ansicht über die Sättigung die in Rede stehenden Formeln atomistisch erklären, so würde er Verbindungen erkennen von einem 7-atomigen Stickstoff und einem 10-atomigen Schwefel; was sich mit seiner Affinivalenttheorie nicht vereinigen lässt. Es würde also, wenn man auch hier die Hydroxyltheorie consequent durchführen wollte, nicht: $K.NO^3$ sondern $K.ONO^2$, nicht $H^2.SO^4$ sondern $H^2.O^2SO^2$ geschrieben werden müssen.

Man wird meine Auseinandersetzung nicht für unnütz halten, wenn man zugiebt, dass unsere Formeln nichts in sich aufnehmen dürfen, worin sich nicht ein wirklicher Gedanke ausspricht, und dass aus ihnen nichts fortgelassen werden darf, was einem unrichtigen Ideengange vorbeugen kann. Unsere Formeln dürfen nichts anderes sein, als verkürzte Ausdrücke unserer Vorstellungen der experimentell gegebenen Thatsachen. Es müssen also auch die an sich geringfügigsten Zeichen eine besondere Bedeutung haben. So handelt es sich hier nicht um das Benutzen oder Nichtbenutzen eines Punktes, Kommas oder dergleichen, sondern um die Existenz oder die Nichtexistenz der Radicale.

96. Die Ansichten über die Radicale haben sich überhaupt nach zwei verschiedenen Richtungen ausgebildet. Entweder nimmt man sie als unmittelbare Ergebnisse der Erfahrung an, oder man findet in ihnen nichts als gewisse Atomcomplexe, die der Chemiker seiner Bequemlichkeit wegen zusammenstellt.

*) Berzelius Formeln waren darin wesentlich verschieden, dass sie gar keine Meinung über die innere Anordnung einschlossen.

Der ersteren Ansicht waren Berzelius und Gerhardt, natürlich dieser nur im späteren Stadium seiner Theorie und zwar immer mit entschiedener Neigung zu der entgegengesetzten. Wir haben schon in Kekulé einen Vertreter der letzteren Ansicht kennen gelernt, und begegnen nun in Erlenmeyer einem nicht minder entschiedenen Vertheidiger derselben Auffassung.

Man kann diese Ansicht auch als diejenige bezeichnen, nach welcher man lieber von Resten als von Radicalen spricht. Indem man die Sättigungscapacität der Grundstoffe in den Vordergrund stellt, sieht man in der gesättigten Verbindung nur ein gewisses Ganze, von dem man nach Belieben mehr oder weniger subtrahirt. Das Radicalmachen ist also ganz einfach eine Rechnungsübung des Chemikers geworden. Die Eigenschaften der Materie haben nichts damit zu thun.

Wenn also mit Erlenmeyer $K.ONO^2$ statt $K.O.NO^2$ geschrieben wird, so lässt sich allerdings noch als besonderer Grund denken, dass man dem Unterschiede zwischen Haloiden und Amphiden entgehen will. Man kann es bequem finden, wie man es vor fünfzig Jahren bequem fand, nur mit Haloiden oder nur mit Einheiten zu rechnen. Man hat so bei Vereinfachung der unnöthig verwickelten Verhältnisse einen praktischen Vortheil gewonnen, und lässt unentschieden, ob wirklich das Sauerstoffatom an den Stickstoff fester gebunden sei als an das Kalium, ob bei den doppelten Zersetzungen immer ONO^2 unangegriffen bleibt, oder überhaupt, ob die Eigenschaften eines Radicals sich beim ONO^2 wirklich nachweisen lassen.

Obgleich die Bequemlichkeitsgründe der Wissenschaft vielfach zum Schaden gereicht haben, so würde ich doch diesen Grund gelten lassen, weil er wenigstens ein Grund ist, wenn auch von der geringfügigsten Art. Die künstlich geschriebenen Radicale wären also die mit Metallen oder mit Wasserstoff verbundenen s. g. Oxyradicale der Säuren.

Noch mehr würde eine solche Auffassung berechtigt erscheinen, wenn man diese Radicale nur als entferntere Radicale der Säuren neben den eigenlichen Säureradicalen annehmen wollte; Gründe für eine solche Auffassung würden sich auffinden lassen. Aber wir überzeugen uns leicht, dass man mit dieser Schreibweise eine theoretische Ansicht über die Säureradicale überhaupt nicht verbindet.

Wir ziehen den einfachsten Fall, der wahrscheinlich der ganzen Theorie zur Stütze gedient hat, das jetzt mit Vorliebe benutzte Hydroxyl, HO, in Betracht.

Nach der vorausgesetzten Regel wäre das Wasser H.OH oder, nach Butlerow's Schreibweise des Hydroxyls, H.HO (H^2O wäre nur die rein empirische Formel). Es würde also, nach obiger Voraussetzung, das negative Wasserstoffatom des Wassers sein, welches den Sauerstoff mit besonderer Stärke festhielte. Demgemäss wäre das Kalihydrat $\overset{+}{K}.O\overset{-}{H}$, der Methylalkohol $\overset{+}{C}H^3.O\overset{-}{H}$.

Aber wenn Methylalkohol mit Kalium behandelt wird, so entsteht unter Wasserstoffentwicklung das Alkoholat $CH^3.OK$. Das Methyl hat sich mit dem „Sauerstoffradical OK" verbunden (Erlenmeyer's Lehrb. 86 und 83). Das Sauerstoffatom gehört also hier dem unbedingt positiven Kalium.

Die Ameisensäure wird CHO.OH geschrieben, das Ammoniumsalz $CHO(NH^4)O$, das Quecksilberoxydulsalz $\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}Hg^2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ (Erlenmeyer's Lehrb. 130 und 135).

Diese Beispiele sind entscheidend, weil es sich um eine wirkliche Säure handelt. Wir haben eine ganz falsche Voraussetzung gemacht, wenn wir von haloidähnlichen Säureradicalen sprachen. Es ist augenscheinlich, dass alles darauf ankommt, ob man sich gelegentlich mit den Verbindungen dieses oder jenes Körpers beschäftigt.

Wenn also vom Methyl die Rede ist, so vereinigt sich dieses Radical mit dem Sauerstoffradicale OK; wenn man dagegen mit Kalium zu thun hat, so verbindet sich dieses Radical mit dem Sauerstoffradicale OCH^3. Mit einem Worte, es handelt sich nie um wirkliche Radicale, sondern um blosse Namen, nicht um Formeln, die eine gewisse Thatsache ausdrücken sollen, sondern um eine gewisse Schreibweise, oder, um mit dem Verfasser selbst zu sprechen: „die in Rede stehenden Alkoholate sind Verbindungen des Sauerstoffs mit Methyl und Metall zu gleicher Zeit." Es wäre also in Bezug auf die Wasserformel eigentlich Erlenmeyer's endgültige Ansicht auch die meinige; „die Annahme von bestimmten Radicalen ist, wie man hieraus deutlich sieht, nur gerechtfertigt für die Beschreibung bestimmter Bildungs- und Zersetzungsweisen, sie

ist aber bedeutungslos für die Darlegung der relativen Constitution einer Verbindung" (Erlenm. Lehrb. 215).

Wollte man also entscheidende Beweise für die Bedeutungslosigkeit der Radicale finden, so konnten bessere Beispiele nicht gewählt werden, als die Verbindungen des Hydroxyls, Methoxyls, Kaliumoxyls . . .

97. Ich habe schon die Gründe angeführt, warum ich bei der Formel H.O.H stehen bleibe. Ohne Fragen hereinzuziehen, die ausschliesslich einer folgenden Darstellung angehören, will ich doch der Vollständigkeit wegen noch einige Worte beifügen.

Es bedarf keines tieferen Hineinblickens in die Natur der Elemente, um zu dem Erfahrungssatze geführt zu werden, dass der Sauerstoff nicht zu der Zahl derjenigen Elemente gehört, die als eigentliche Radicalbilder bezeichnet werden können. Man hat nur darauf zu achten, dass beide Wasserstoffatome im Wasser, jedes in seiner Weise, sehr leicht den doppelten Austausch erleiden. Weder HO noch OH fungirt im eigentlichen Sinne des Wortes als Radical. Diess hindert doch nicht, dass der einerseits an Wasserstoff gebundene amphogene Sauerstoff andererseits einen mit dem Wasserstoff ähnlich wirkenden organischen Atomcomplex mit so vorzüglicher Stärke binde, dass OH als besonderer Paarungscomponent oder, wenn man so will, als Radical angenommen werden kann. Es sind überhaupt solche Fälle, welche das erste Mal Kolbe zum Aufstellen des Radicales Oxyl HO^2 (= Hydroxyl HO) veranlassten, wie z. B. die Milchsäure H.O.CO⁀C^2H^4.O.H. Will man diese festere Bindung besonders hervorheben, so kann man freilich sehr gern OH schreiben und diesem OH einen besonderen Namen geben. Aber die Formel H.O.H bewährt sich doch auch in diesem Falle. Wir können ja auf ganz gewöhnliche Weise durch Chloracetyl den Wasserstoff gegen Acetyl ersetzen, oder durch Kalium den Wasserstoff austreiben, und nachher mit Jodäthyl die entsprechende Aethylverbindung darstellen. Nimmt man also hier OH als entschiedenes Radical an, so muss man, um consequent zu sein, auch im Alkohol dasselbe Radical annehmen. Augenscheinlich ist auf diesem Wege die Hydroxyltheorie entstanden.

Schreibt man dagegen H.O.H (natürlich ebensowohl HOH ohne die Punkte, wenn man nur den Sauerstoff als den beiden Seiten in gleichem Maasse gehörend betrachtet), so bietet es keine

Schwierigkeit consequent zu bleiben. Der Sauerstoff ist nicht in demselben Sinne Radicalbilder wie die mehratomigen Elemente Kohlenstoff und Schwefel.

98. Am Schluss des vorausgegangenen Abschnittes habe ich eins der Hauptprincipien von Berzelius Theorie, nämlich seine Ansicht über die Aufgabe der chemischen Formeln, erörtert und jetzt ein anderes Princip, die Annahme von zusammengesetzten Radicalen, wenn auch etwas zu früh, besprochen. Diese beiden Principien, zusammen mit der Paarungstheorie und der Atomtheorie an und für sich, bilden die Grundlage, auf welcher wir mit Berzelius das chemische System aufbauen müssen. Nach diesem Rückblick auf das Alte wenden wir uns dem neugewonnenen Princip zu, welches über die vielen noch dunklen Theile der älteren Auffassung Licht verbreitete und die Wissenschaft zu neuer Thatkraft anregte, nämlich dem Princip der Atomigkeit oder Sättigungscapacität der Grundstoffe.

Dritter Abschnitt.

Die Sättigungscapacität der Grundstoffe.

99. Man hat viel darüber gestritten, ob die Sättigungscapacität eine bestimmte und für immer gegebene sei oder, je nach den bei der Sättigung wirkenden Umständen, wechselnd und veränderlich. Von dem Standpunkte aus, den ich von Anfang an eingenommen habe, giebt es keine Schwierigkeit diese Fragen zu beantworten.

Wir wissen, dass die Elemente sich nach wechselnden Proportionen mit einander vereinigen. Der flüchtigste Blick auf die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen giebt uns also zu erkennen, dass der Atomwerth nur in Ausnahmefällen, wie vor Allem beim Sauerstoff, Wasserstoff und Fluor, unveränderlich ist. In Bezug auf die Veränderlichkeit des Atomwerthes innerhalb einer bestimmten äussersten Grenze sind wir gleichfalls auf die Erfahrung hingewiesen.

Berzelius gab seiner Zeit die Siebenzahl als die höchste wahrgenommene Zahl für die multiplen Proportionen der anorganischen Chemie. Soweit wir die Zusammensetzung der Verbindungen der Wirksamkeit eines einzigen Atoms anrechnen, müssen wir noch jetzt diese Zahl bei Elementen der Wasserstoffgruppe als die höchste anerkennen, die mit Sicherheit beobachtet wurde, während in den meisten Fällen die Grenze bei fünf, und bei Elementen der Sauerstoffgruppe bei sechs oder vier erreicht zu sein scheint.

Aber auch in dieser Hinsicht kann sich unsere Erfahrung erweitern und können wir mit noch höheren Verbindungsformen be-

kannt werden. Wir setzen daher die Grenze der quantitativen Verbindungskraft der Atome für jedes einzelne Element so fest, wie es uns die Erfahrung lehrt, ohne sie als absolut gegeben zu betrachten.

100. Es scheint mir desshalb nicht berechtigt, mit Erlenmeyer von bestimmten Aequivalenten oder, wie er sie jetzt nennt, Affinivalenten zu sprechen, die ein für allemal mit der Einheit H correspondiren, wie für den höchstens fünfatomigen Stickstoff $^{14}/_{5}$ oder $2,_{8}$, für den Schwefel, sechsatomig gesetzt, $^{32}/_{6}$ oder $5,_{33}$.

Wir können allerdings annehmen, „dass die Anzahl von Affinivalenten für ein jedes Element eine ganz bestimmte, unveränderliche sei" und demgemäss die Regel aufstellen, „dass die Sättigungscapacität eines Elementes nur ausgedrückt ist durch die höchste Zahl von Affinivalenten, welche jemals sein Atom chemisch zu binden vermag" (Erlenm. Lehrb. 41 u. 44). Aber die Entscheidung über diese höchste Zahl wird nach der subjectiven Meinung der Chemiker verschieden ausfallen. So ist Erlenmeyer „für den Augenblick am meisten geneigt, das Atomgewicht des Eisens zu 56 anzunehmen und ihm vier Affinivalente zuzuerkennen" (Lehrb. 34). Wer weiss aber, ob er nicht später die Affinivalentzahl 6 vorzieht, um die Chromsäure CrO^3 erklären zu können. Die Affinivalentzahl des Chlors wird ohne Bedenken zu $35,_{46}$ angegeben, ein anderer Chemiker würde sich eben so wenig bedenken die Zahl $5,_{06}$ als die entschieden richtige aufzustellen. „Es ist desshalb erforderlich, dass in der Atomgewichtstabelle (eines Lehrbuches) auch zugleich angegeben wird, wie viele Affinivalente der Autor (jeder nach seinem Belieben) den Atomen zuerkennt" (Lehrb. 46). Was gewinnt man aber durch diese Theilung des untheilbaren Atomes, so lange man nicht mit Sicherheit weiss oder sich nicht darüber einigen kann, in wie viele der gedachten Theile das Ganze getheilt werden soll? Wir brauchen zur Erklärung der Erscheinungen nicht mehr anzunehmen als wir wirklich wissen, d. h. dass die Gewichte der Atome ganz bestimmt und unveränderlich sind, dass aber mehrere Atome je nach ihrer verschiedenen Aequivalenz in wechselnden Proportionen sich mit einander verbinden können.

101. Erkennen wir die einfache Auffassungsweise an, auf welche die obige Darstellung gegründet ist, und welche wenigstens das Verdienst hat, die nämliche zu sein, welche Berzelius leitete, wo von der Regelmässigkeit der multiplen Proportionen die Rede war, so ist die Frage von der Atomigkeit eines jeden einzelnen Elementes leicht beantwortet. Die Zusammensetzung der Verbindungen mit Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff etc. entscheidet über die in dem besonderen Falle anzunehmende Sättigungscapacität. Das Chrom wird im Oxydul 2-, in der Säure 6-atomig, Eisen im Oxyde 6-atomig, Stickstoff im Ammoniak 3-, in der Salpetersäure 5-atomig,

Schwefel im Schwefelwasserstoff, in der schwefligen Säure und Schwefelsäure 2-, 4- und 6-atomig, Quecksilber (Hg) im Oxyde 2-atomig, Quecksilber (Hg) im Oxydule ebenfalls 2-atomig, Kohle in der Kohlensäure 4-, im Kohlenoxyde 2-atomig.

Eine andere und spätere Frage ist dagegen, wie das aus der Erfahrung Gegebene theoretisch zu erklären sei, wie der unverkennbare Wechsel und die in gewissen Fällen scheinbar fast vollständige Regellosigkeit auf ein allgemeines Gesetz zurückgeführt werden kann. Unsere Antwort auf diese Fragen soll für die folgende Darstellung aufbewahrt werden.

102. Wir wollen zunächst einen Blick auf die historische Entwicklung des Begriffs der Atomigkeit werfen, um daraus zu ersehen, wie eigenthümlich verschieden sich derselbe gestaltet hat, je nach der theoretischen Auffassungsweise, von welcher man ausging. Wir haben im Vorhergehenden den Begriff ohne irgend eine Art theoretischer Voraussetzung aufgefasst. Ein ganz anderes Verhältniss tritt ein, wenn die Ergebnisse der Erfahrung um jeden Preis in theoretische Formen eingezwängt oder nach einer bestimmten Theorie beurtheilt werden sollen.

103. Wie schon früher bemerkt, fand Berzelius keinen Anlass, die Regelmässigkeit der anorganischen Verbindungsformen auf ihre letzte Ursache zurückzuführen. Noch weniger vermochte er aus der Sättigungscapacität des Kohlenstoffatoms die Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu erklären. Die sonst kaum zu verkennende, wenn auch sehr ungenügende Regelmässigkeit war hier gar nicht zu finden. Das Verhältniss von 1 zu 2 (1 : 4) in der Kohlensäure konnte desshalb nicht als maassgebend betrachtet werden, weil sich in zahlreichen anderen Verbindungen andere Verhältnisse geltend machten, wie 1 zu 1 (1 : 2) im Kohlenoxyd, 2 zu 3 (2 : 6) in der Oxalsäure, 4 zu 5 (4 : 10) im Aethyl, 10 zu 11 (10 : 22) im Amyl. Erst nachdem der Beweis geführt war, dass sich die Mehrzahl dieser wechselnden Verhältnisse auf dasjenige der Kohlensäure zurückführen lässt, konnte man in der Kohlensäure das allgemeine Maass des Verbindungswerthes des Kohlenstoffs erkennen. Man hatte überhaupt die verschiedenen Verbindungen als thatsächlich gegeben angenommen, ohne ihre Beziehung zu einander in Bezug auf die quantitative Gesetzmässigkeit zu berücksichtigen.

Der erste entscheidende Beweis für die Nothwendigkeit, einer gewissen Verbindungsform eine ganz besondere allgemeine Bedeutung beizulegen, wurde gewonnen, als Wurtz 1849 und kurz darauf A. W. Hofmann die unmittelbaren Derivate des Ammoniaks, nämlich das Methylamin, $NH^2.CH^3$, u. a. entdeckten. Berzelius Paarungsformeln für die organischen Salzbasen wurden damit vollständig erklärt. Das Anilin mit seinem chemisch wirksamen Ammoniak, NH^3, und dem daran haftenden Paarlinge C^6H^4 ging in ein Ammoniak über, in welches ein gewöhnliches zusammengesetztes Radical C^6H^5 als Vertreter eines Wasserstoffatomes eingetreten war. Noch bestimmter als bei der älteren Auffassungsweise trat das Ammoniak als der Ausgangspunkt einer Menge von abgeleiteten Verbindungen hervor, deren Eigenschaften und deren numerische Zusammensetzung eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem Ammoniak zeigten.

104. Dieser Entdeckung folgte bald Williamson's Beweis für die Möglichkeit, die einfachen Aetherarten und die analog zusammengesetzten Oxyde aus dem Wasser als allgemeiner Musterformel der Sauerstoffverbindungen so herzuleiten, wie man das Ammoniak als Typus der Stickstoffverbindungen hatte aufstellen können.

Mit der Darstellung des gemischten Aethers $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$ nach derselben Methode, welche für die Bereitung des gewöhnlichen Aethyläthers von Alters her gedient hatte, war es mehr als wahrscheinlich geworden, dass auch der Aethyläther eine entsprechende Zusammensetzung $\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)$ habe. Die atomistische Formel des Aethers $C^4H^{10}O$ (von Berzelius sowohl wie von Gerhardt) war damit nicht nur als richtig erwiesen, sondern auch ihrer Bedeutung nach erklärt. Die Berechtigung der Veränderung, welche Gerhardt in Verfolg der Volumgesetze mit Berzelius Aequivalentformel des Alkohols $\left(C^2H^6O, \text{ jetzt } = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O, \text{ statt } C^4H^{12}O^2 = C^4H^{10}O,H^2O\right)$ vorgenommen hatte, war gleichfalls zweifellos geworden. Man erkannte die Bedeutung von Williamson's Entdeckung für die richtige Auffassung der chemischen Rolle des Sauerstoffs, als von dessen Eigenschaft abhängig, überall wie im Wasser selbst zwei Einheitsatome, seien sie nun einfach oder zusammengesetzt, zu verbinden. Kurz, die Wirksamkeit des Sauerstoffs als Amphid war auf eine ge-

nügende Weise auseinandergesetzt. In unmittelbarer Folge dieser Entdeckung wurden die unitären Formeln verlassen, die Radicalformeln in typischer Umkleidung statt derselben eingeführt und der Wasserstoff- und Chlorwasserstofftypus neben dem Wasser- und Ammoniaktypus in's System aufgenommen. Die Typentheorie stand in ihren allgemeinen Grundzügen fertig und durchdacht da.

105. Bevor aber diese Entdeckungen für die Bedeutung des Aequivalentbegriffes in seinem ganzen weiten Umfange die Augen öffneten, war das vorliegende Material nach den neuen Formen systematisch zu ordnen. Durch die Typen waren neue Ausdrücke der wichtigsten Verbindungsformen gewonnen, es war die erste und hauptsächlichste Aufgabe das Alte und nach den Grundsätzen der Binärtheorie Festgestellte in diese Ausdrücke zu übertragen. Berzelius Haloidverbindungen wurden Derivate des Chlorwasserstofftypus, seine Amphidverbindungen traten, nach dem Wassertypus formulirt, in neuer gefälliger Kleidung hervor, die Derivate des Wasserstoff- und Ammoniaktypus, welche vorher nur unzureichend gekannt waren, wurden ihrer Bedeutung nach besser beachtet. Diese praktische Nutzanwendung der typischen Auffassungsweise nahm die Aufmerksamkeit vorerst allein in Anspruch.

106. Es finden sich bei Gerhardt Andeutungen, dass er die allgemeine Bedeutung der typischen Musterformeln erkannt hatte, aber erst bei seinen Nachfolgern wird mit Bestimmtheit ausgesprochen, dass die Typen als etwas durch die Natur der Elemente Begründetes anzusehen sind. Kekulé war der Erste, welcher „von der Idee der Typen“ und der „Atomigkeit der Elemente“ sprach.

107. Die weitere Ausbildung dieser Ansicht wurde davon abhängig, dass ausser den drei organischen Elementen, O, H, N, deren Verbindungsgesetze sich durch die vier Typen kundgaben, auch das vierte, so vorzüglich wichtige organische Element, der Kohlenstoff, mit seinen äusserst wechselnden Verbindungsformen einer gründlichen und eingehenden Forschung mit besonderer Rücksicht auf seine chemische Aequivalenz unterworfen wurde.

Diese grosse Arbeit war angefangen und in der Hauptsache durchgeführt in völliger Unabhängigkeit von der typischen Auffassungsweise und nach Anleitung von eben denjenigen Grundsätzen von Berzelius, die der Typentheorie als solcher fremd und bedeutungslos geworden waren.

Die vielen einflussreichen Entdeckungen, welche die Wirksamkeit Kolbe's und seiner Schüler in diesem Theile kennzeichnen, sind ein wesentliches Glied in die Entwicklungsgeschichte der Wissenschaft geworden. Einige kurze Andeutungen mögen ihr Verhältniss zur vorliegenden Frage darlegen.

108. Die Untersuchung der Producte, für welche das aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlor entstehende schwefligsaure Kohlensuperchlorid, $CCl^2.SO^2$, den Ausgangspunkt bildet, gab Kolbe die erste Veranlassung, Berzelius Paarungstheorie weiter auszuführen. Die aus dem genannten Körper bei Einwirkung von Alkali erhaltene „Chlorkohlenunterschwefelsäure," $HO,C^2Cl^3.S^2O^5$, und die daraus durch Reduction entstehende „Methylunterschwefelsäure", $HO,C^2H^3.S^2O^5$, entsprachen so vollständig den gepaarten Oxalsäuren $HO,C^2Cl^3.C^2O^3$ und $HO,C^2H^3.C^2O^3$ von Berzelius, dass der Gedanke nicht fern liegen konnte, auch diese Säuren künstlich darzustellen. Das Kohlenchlorid CCl, mit feuchtem Chlorgas behandelt, lieferte unmittelbar Trichloressigsäure, die sich nach Melsens Methode in Essigsäure überführen liess. Die Säure war also der Paarungshypothese gemäss auf rein künstlichem Wege aus C,CS^2... dargestellt. Es konnte mit Recht heissen: „jene Ansicht (die von Berzelius) wird durch die Existenz und das analoge Verhalten der beschriebenen gepaarten Unterschwefelsäuren auf eine überraschende Weise unterstützt, und, wie mir scheint, aus dem Bereich der blossen Hypothese zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit erhoben" (Ann. Chem. Pharm. LIV, 186; 1845). Diese Ansicht wurde bald auf die übrigen fetten Säuren ausgedehnt und 1847 durch die Entdeckung der allgemeinen Methode ihrer künstlichen Darstellung aus den Cyanverbindungen der Alkoholradicale bestätigt, eine Entdeckung um so interessanter, weil sie kein Werk des Zufalls war, sondern zu Folge der Paarungstheorie und mit Rücksicht auf das bekannte Verhalten des Cyanwasserstoffs im Voraus erwartet. (Ann. Chem. Pharm. LXV, 292.)*) Vollständiger entwickelt liegt uns

*) Es verdient bemerkt zu werden, dass schon hier unter anderen Beispielen von gepaarten Körpern, in welchen Alkoholradicale als Paarlinge functioniren, auch das Anilin, als $C^{12}H^5.H^2N$, Amid mit Phenyl gepaart, angeführt wird. Es wurde darin dasselbe Radical angenommen, wie im Phenylalkohol, $C^{12}H^5O,HO$, und in Fehling's Benzonitril, als Cyanphenyl $C^{12}H^5.Cy$ aufgefasst (Das. 289). Bekanntlich hatte Liebig schon früher die wahre Zusammensetzung der gepaarten Ammoniake erkannt.

diese Paarungstheorie in Kolbe's Abhandlung (1850; Ann. Chem. Pharm. LXXV, 211) über die Constitution der organischen Radicale vor, und zwar in so weit modificirt, dass nunmehr, anstatt von Oxalsäure mit Methyl gepaart, von einem activen Paarungscomponenten C^2 gesprochen wird, welcher „ausschliesslich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors etc. darbietet," d. h. die chemische Thätigkeit wird schon jetzt in Uebereinstimmung mit Berzelius Andeutungen (vgl. S. 11) unmittelbar dem Elemente selbst angerechnet, indem es neben O,Cl... ein organisches Radical als Paarling bindet.

Andererseits hatte Bunsen seine grosse Arbeit über das Kakodylradical ausgeführt (1837—43), und die Hypothese Kolbe's, dass man darin eine Methylverbindung des Arsens zu suchen habe, war durch Frankland's und anderer Untersuchungen über die organischen, durch directe Anwendung von Jodmethyl, Jodäthyl u. s. f. entstehenden Metallverbindungen bewiesen worden (1849—1852). Frankland sprach als allgemeines Resultat dieser Untersuchungen die Ansicht aus, diese eigenthümlichen Körper seien anorganischen Oxyden (Schwefel- oder Jodmetallen) vergleichbar, in welchen der electro-negative Bestandtheil ganz oder theilweise durch ein Radical ersetzt sei. Das Kakodyloxyd $As(C^2H^3)^2O$ sei also ein Derivat von AsO^3, die Kakodylsäure $As(C^2H^3)^2O^3$ von der Arsensäure AsO^5.

Es war nun ein sehr kurzer Schritt zum dritten Stadium der Kolbe'schen Paarungstheorie. Die gepaarte Essigsäure, $C^2H^3.C^2.O^3$, wurde ein unmittelbares Substitutionsproduct der Kohlensäure, C^2O^4, in welche das Methyl ein Sauerstoffatom substituirend eingetreten war. Der wahre Sinn der Formel war hiermit eingesehen und die Grenze des Verbindungsvermögens von C^2 durch die Zusammensetzung der anorganischen Kohlensäure festgestellt.

Anfangs war nur davon die Rede, mit Bestimmtheit das Vorhandensein des Methyls in der Essigsäure zu beweisen. Die Electrolyse der Säure und die oben berührte, von Kolbe und Frankland gemeinsam gemachte Beobachtung der Zerlegung, welche die Cyanverbindungen der Alkoholradicale durch Alkalien und Säuren*) er-

*) $C^2H^3.C^2N + KO,HO + 2HO = KO,\widehat{C^2H^3.C^2O^2}.O + NH^3$

$CH^3.CN + \acute{K}.O.H + H.O.H = \acute{K}.O.\widehat{CO.CH^3} + H^3N.$

leiden, waren in dieser Hinsicht mehr als genügende Beweise. In Bezug auf die Theorie im Ganzen war es indessen dem bekannten Versuche Wanklyn's vorbehalten, das entscheidende Urtheil zu fällen. Essigsäure wurde dabei unmittelbar aus Kohlensäure durch directen Austausch von O gegen C^2H^3 erhalten.*) Die Hypothese reifte zum nackten Erfahrungssatz.

109. Es hiesse Bekanntes wiederholen, wollte ich im Einzelnen auseinandersetzen, wie aus der somit recht verstandenen Essigsäureformel von Berzelius die allgemeine Auffassung Kolbe's von der Zusammensetzung der organischen Körper schrittweise hervorgegangen ist. Wir haben gelernt, das Methyl selbst als ein unvollständig gesättigtes Wasserstoffderivat der Kohlensäure aufzufassen, das Aethyl als ein Methylderivat des Methyls, es sind die einfachen Beziehungen zwischen Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Acetonen dadurch auf einmal in volles Licht getreten, die zwei- und mehrbasischen Säuren haben ihre natürliche Erklärung nach denselben Gesetzen erhalten, wie die einbasischen der Essigsäuregruppe. Endlich hat die Theorie das Vorhandensein der Isoalkohole und ihrer verschiedenen Derivate vorhergesehen und geleitet von diesen Grundsätzen eine Menge organischer Stoffe auf künstlichem Wege dargestellt.

Kolbe's Beweis für die Möglichkeit, aus der Kohlensäure die grosse Mehrzahl organischer Körper abzuleiten, ist mit vollem Recht als einer der grössten Triumphe der Wissenschaft bezeichnet. Es war hinsichtlich des Kohlenstoffs ein Beweis derselben Art, wie der von Wurtz für den Stickstoff, der von Williamson für den Sauerstoff gelieferte. Es wurde für die Entwicklung der Wissenschaft nicht weniger bedeutungsvoll, nicht in geringerem Grade epochemachend, als Kolbe die Erklärung der gepaarten Essigsäure darlegte, als da Wurtz die wahren Paarungscomponenten des Anilins kennen lehrte, oder da Williamson das Räthsel der Umlagerung der Atome bei Entstehung der Amphidverbindungen zur Lösung brachte.

110. Im Uebrigen dürfen die Entdeckungen, welche mit der Lösung jenes Problems verknüpft sind, nicht ausschliesslich Kolbe und seinen Schülern zugerechnet werden. Ein Gegenstand von so

---

*) $C^2H^3.Na + C^2O^2.O^2 = NaO,C^2H^3\frown C^2O^2.O$

$(CH^3.Na' + CO.O = Na'.O.CO\frown CH^3)$.

durchgreifender Bedeutung musste auch die Aufmerksamkeit der entgegengesetzten Schule auf sich ziehen; Kekulé, Butlerow und andere Chemiker der typischen Schule haben sich um die weitere Entwicklung des Sättigungsbegriffes besondere Verdienste erworben, aber kaum möchte ein anderer Chemiker mit demselben Rechte wie Kolbe als Urheber der Lehre von der Sättigungscapacität des Kohlenstoffs angesehen werden dürfen. Neben ihm Frankland, dessen ununterbrochen fortgesetzte, genial erdachte und glücklich ausgeführte Versuche innerhalb des organisch-synthetischen Gebietes stets neue Beiträge zum Beweis für den oben erwähnten Satz lieferten, welcher in sich das ganze Gesetz der Sättigung einschliesst und in der Kohlensäuretheorie Kolbe's nur seine unvergleichbar wichtigste Nutzanwendung gefunden hat.

111. Man ersieht hieraus, dass die Auffassung von dem Atomwerth der Elemente sich wesentlich verschieden gestalten muss, von electrochemischem Standpunkte aus gesehen mit Anleitung der älteren Auffassungsweise, oder wenn man für die Beurtheilung derselben einzig und allein die allgemeinen Principien festhält, von denen Gerhardt beim Aufbauen seines ausgebildeten typischen Systems ausgegangen war.

112. Es war vor Allem die Aufgabe Kolbe's, so wie Frankland's, die thatsächlichen Beweise dafür zu liefern, dass die anorganischen Oxyde oder die entsprechenden Haloidverbindungen als das allgemeine Maass für die Verbindungen der Elemente überhaupt betrachtet werden können. War also hinsichtlich der organischen Körper die Kohlensäure als Grundform für eine Menge von daraus hergeleiteten Substanzen anzunehmen, so musste auch ebensowohl dem Kohlenoxyde dieselbe Rolle einer Grundform zuerkannt werden können. Die Verbindungskraft des Stickstoffs liess sich nicht minder nach der Salpetersäure oder der salpetrigen Säure, als nach dem Ammoniak messen, das Sättigungsvermögen des Schwefels ebensowohl nach der schwefligen Säure und der Schwefelsäure, wie nach dem Schwefelwasserstoff.

Die Sättigungscapacität der Grundstoffe wird also im Hauptsächlichen ganz so beurtheilt, wie ich es von meinem Standpunkte aus gethan habe und wie es auch jeder thun muss, der sich hinsichtlich der multiplen Proportionen der älteren Auffassung anschliesst, welche in den verschiedenen Verbindungsformen der Ele-

mente nichts als reine Ergebnisse der Erfahrung finden konnte. Es hiesse von diesem Standpunkte aus die Möglichkeit dieser multiplen Proportionen läugnen, wenn man den Wechsel des Atomwerthes bestreiten wollte. Wir wenden nur den neuen Aequivalenzbegriff auf die alten Formeln an, wenn wir aus den Formeln CO und CO^2 ohne weiteres den Schluss ziehen, dass der Kohlenstoff zwei- und vieratomig wirkt.

Kolbe hat aber bewiesen, dass diese einfache Schlussfolgerung in Bezug auf die anorganischen Oxyde sich über das ganze Gebiet der Kohlenstoffverbindungen ausdehnen lässt, oder dass der Kohlenstoff überall wie in dem Oxyde und in der Säure zwei- und vieratomig wirkt.*) Dass die Verbindungsfähigkeit der Elemente wechselt, war uns von Alters her bekannt. Wir wissen jetzt, dass dieser Wechsel auf enge Grenzen beschränkt ist, und zwar auf diejenigen, welche in der Zusammensetzung der Oxyde und Haloidverbindungen so augenfällig hervortreten.

113. Dass Kolbe die Kohlensäure C^2O^4 statt CO^2, sowie überhaupt C^2 statt C schreibt, muss allerdings zur Folge haben, dass er eigentlich nicht das Element an sich, sondern einen Complex zweier Atome oder zunächst die gegebenen Sauerstoffverbindungen als solche berücksichtigt. Dass dieser Umstand auf die allgemeine Auffassung des Sättigungsbegriffes kaum einigen Einfluss ausübt, wenn man einmal nur seine durchgreifende Bedeutung eingesehen hat, ist an sich einleuchtend. Das gegenseitige Verhältniss zwischen den chemisch wirksamen Elementen ist ganz dasselbe. Wie sich C^2 zu H verhält, so verhält sich auch C zu H, und andererseits wird durch die Annahme eines vieratomigen Kohlenstoffs, wenn auch präciser, ganz dasselbe ausgesagt, als wenn man eine vieratomige Verbindung des Elementes, z. B. die Kohlensäure, als Grundform für abgeleitete Verbindungen annimmt. Es ist indessen von grossem Interesse, dass Kolbe beim Behaupten der älteren Schreibweise nach Aequivalenten zur vollen Evidenz bewiesen hat, dass der Kohlenstoff nie chemisch wirksam auftritt mit einem zu dem Aequivalente H referirbaren Einheitsatome. Er hat also die Nothwendigkeit dargethan, früher oder später zu den ursprünglichen Atomgewichten zurückzukehren,

*) Ich muss es als bedeutungslos ansehen, dass gelegentlich einiger theoretischen Auseinandersetzungen im Lehrbuche von Kolbe auch von einem dreiatomigen Kohlenstoff gesprochen wird, wie z. B. Lehrb. II, 258. „Der Kohlenstoff C^2 ist nicht absolut ein vieratomiges Element, sondern auch zweiatomig [sogar auch dreiatomig in der Oxalsäure ($2HO,C^4O^6$)]." Kolbe's eigene Formel für die Oxalsäure beweist hinreichend, dass er zur Erklärung der Kohlenstoffverbindungen die Dreiatomigkeit des Elementes gar nicht nöthig hat. Das Aethyl C^4H^5 ist ebensowenig aus einem dreiatomigen Kohlenstoff hergeleitet worden. C^2O^3 als einfaches Oxyd aufgefasst beweist nur die Sechsatomigkeit von C^2, nicht die Dreiatomigkeit von C.

und somit den Kohlenstoff, sowie den gleichfalls immer in Doppeläquivalenten auftretenden mehratomigen Schwefel mit dem einfachen Wasserstoffatome als Maasseinheit zu vergleichen. Sogar in Bezug auf den amphogenen Schwefel hat Kolbe die Wahrscheinlichkeit des Niegetrenntseins zweier Atome (Aequivalente) zugegeben, indem er (Lehrb. II, 741) über die Amphidverbindungen des Schwefels folgendes äussert: „Schwefelverbindungen, welche die Radicale mit dem einatomigen einfachen oder vielleicht richtiger mit dem zweiatomigen Doppelatome Schwefel verbunden enthalten.“ Was aber hier in Bezug auf den Schwefel vorausgesetzt wird, muss auch hinsichtlich des amphogenen Sauerstoffs gelten. Mit der Annahme eines zweiatomigen Schwefels ist auch die Zweiatomigkeit des Sauerstoffs gegeben. Es würde aber damit die Auffassungsweise Kolbe's mit der neueren atomistischen zusammenfallen, was vielleicht der hauptsächlichste Anlass ist, dass Kolbe, um sich von den Fehlern der einseitigen Typentheorie fern zu halten, diese übrigens so nahe liegende und seiner ganzen Auffassung so gut entsprechende Veränderung noch nicht vorgenommen hat. Denn der practische Vortheil, welchen Kolbe seiner Substitutionstheorie zu Gunsten darin finden konnte, dass der als Einheit wirkende Sauerstoff Aequivalent für Aequivalent gegen Wasserstoff, Chlor sich austauschen lässt, ist allerdings mehr scheinbar als wirklich. $\text{R.C}^2\text{O}^2\text{.O}$ oder $\text{HO,R.C}^2\text{O}^2\text{.O}$ als Derivat der Kohlensäure $\text{C}^2\text{O}^2\text{.O}^2$ oder $\text{HO,C}^2\text{O}^2\text{.O}^2$ drückt das Verbindungsgesetz des Kohlenstoffs nicht deutlicher, geschweige denn vollständiger und wahrer aus, als wenn man aus CO.O oder der wasserhaltigen Kohlensäure $\text{H}^2\text{.O}^2\text{.CO}$ die Verbindung H.O.CO.R herleitet. Kurz, wenn man sich auf Kolbe's Standpunkte befindet, so ist das Zurückkehren zu Berzelius Atomgewichten einfach eine Zeitfrage.

114. So einfach sich die Frage von der Sättigungscapacität der Grundstoffe gestaltet, wenn man sie vom electrochemischen Standpunkte ansieht, ebenso verwickelt und schwierig zu entscheiden zeigt sie sich, wenn man bei ihrer Beantwortung die Principien der Typentheorie zu Grunde legt. Eine Uebereinstimmung der Ansichten sucht man hier vergebens.

Wir kennen bereits die bequeme Weise, in welcher man sich der Schwierigkeiten zu erledigen wusste, welche die multiplen Proportionen rücksichtlich der allgemeinen Anwendung der typischen Formeln in gewissen Fällen darboten. Man liess die Atome in Bruchtheile zerfallen, construirte so die s. g. Aequivalente und konnte z. B. feCl (fe = $^2/_3$ Fe) ebensowohl wie FeCl als unmittelbares Derivat des Chlorwasserstofftypus schreiben. Auf Kosten des Atombegriffes gewann man den Vortheil, dass die typischen Musterformeln überall passten.

Als nun später die Idee der Atomigkeit den Typen untergeschoben wurde, war man schon mit der Vorstellungsweise zu fest

verwachsen, um sich nicht versucht zu fühlen, dem neuen Begriffe der Atomigkeit das nämliche Prädikat der allgemeinen und unbeschränkten Gültigkeit zuzuerkennen. Anstatt des Satzes Gerhardt's, dass die Verbindungen der sämmtlichen Radicale sich unter eine von den vier Musterformeln bringen lassen, führte man die Vertheilung der Elemente in ein-, zwei- und dreiatomige ein und wollte hiermit denselben Gedanken, nur in einer mehr bewussten und rationellen Form, ausgedrückt haben, ohne gehörig zu beachten, dass man auf solche Weise ganz andere und grössere Erfordernisse an die Typen gestellt hatte. Auch nachdem die Zahl der Typen mit dem Kohlenwasserstoff CH^4 als viertem Typus vermehrt war, machte sich die alte Ansicht von der Allgemeingültigkeit der Typen bei mehreren Chemikern immer noch geltend. Beim Zugeben der Vieratomigkeit schien man die Grenze der nothwendigen Concessionen gefunden zu haben. Die Zahl der Typen war festgesetzt worden, die Unveränderlichkeit der durch dieselben ausgedrückten Atomigkeit in Bezug auf sämmtliche gewöhnlicher vorkommende Elemente ausser Frage gestellt.

Kekulé und andere Vertreter dieser einseitig typischen Auffassung können also einen wechselnden Atomwerth gar nicht zugeben. Neben Kekulé möchten unter den mehr hervorragenden Chemikern auch Hofmann und Odling, das Eigenthümliche ihrer Anschauungsweise überhaupt abgerechnet, zu derselben Fraction der Typenlehre gerechnet werden können.

115. Je mehr der verändernde Einfluss anerkannt wird, welchen die Anwendung des Aequivalenzbegriffes auf die Gerhardt'schen Typen ausüben musste, desto weniger konnte man Anlass finden die Möglichkeit eines wechselnden Atomwerthes zu bezweifeln.

So finden wir z. B. die Fünfatomigkeit des Stickstoffs zuerst durch Limpricht ausgesprochen, obgleich diese Annahme zu seiner übrigens streng typischen Auffassung wenig passt. — Wurtz hat zur Begründung und Entwicklung der Lehre von der Sättigungscapacität zu viel beigetragen, dass man nicht seinerseits eine grössere Unabhängigkeit von der typischen Auffassung erwarten sollte. Wenn gleich mit sehr wesentlichen Beschränkungen für einzelne Fälle, giebt er nicht nur einen wechselnden Atomwerth zu, sondern findet ihn auch wegen der inneren Natur des Aequivalenzbegriffes

selbst nothwendig und unumgänglich. — Von Williamson gilt aus gleichen Gründen in der Hauptsache dasselbe.

Endlich müssen sich diese freieren Ansichten in Bezug auf den Aequivalenzbegriff besonders in der durch Butlerow und Erlenmeyer vertretenen Schule geltend machen, welche allerdings im Lager der Typentheorie ihren Ausgangspunkt fand, aber bald die rein typische Auffassung verliess, weil eben diese bei den früh vorgenommenen Versuchen den inneren Bau oder die s. g. chemische Structur der Körper aus dem Aequivalenzbegriffe zu erklären, sich von Anfang an hinderlich und beschränkend zeigte. Die Atomigkeit wird also hier auf ziemlich dieselbe Weise aufgefasst wie bei Kolbe, wo die ganze Entwicklung im Gegensatze zur typischen Anschauungsweise vorsichgegangen ist. Kurz, die Vertreter der Structurformeln haben sich von der Theorie, welcher sie anfangs zugethan waren, nahezu vollkommen losgerissen. Die wechselnden Atomwerthe werden immer vollständiger anerkannt, die vier Typen als solche immer mehr in den Hintergrund gedrängt.

Wir nennen unter den Chemikern, welche sich mit der Lösung der allgemeinen theoretischen Fragen beschäftigen, noch H. L. Buff, welcher schon früh mit typischer Darstellungsform eine streng atomistische Auffassung verband, diese aber mit steter Rücksicht auf Kolbe's Anschauungsweise durchführte und demnach, wie es scheint mit dem glücklichsten Erfolge, einen ganz besonderen Werth auf die wechselnde Sättigungscapacität legt.

Die Wichtigkeit der vorliegenden Frage nöthigt uns die angedeutete verschiedene Auffassungsweise der vorzüglichen Vertreter der heutigen Typentheorie genauer ins Auge zu fassen.

116. Ueber die Ansichten Kekulé's giebt uns schon die Einleitung zu seinem Lehrbuche ziemlich hinreichenden Aufschluss. Noch specieller und eingehender wird der fragliche Gegenstand in einem besonderen Aufsatze „über die Atomigkeit der Elemente" behandelt, welchen wir in den Compt. rend. LVIII, 510; Zeitsch. f. Chem. VII, 689 finden.

Anlass zu diesem Aufsatze gab eine von Naquet (Compt. rend. LVIII, 381, 686) mitgetheilte Notiz, in welcher der Beweis geführt werden sollte, dass die der Schwefelgruppe angehörenden Elemente wegen der Existenz der Verbindungen SCl^4, $TeCl^4$, und

folglich auch der Sauerstoff selbst, als vieratomige Elemente aufzufassen seien.

Kekulé findet diese Annahme Naquet's, wie andere derselben Art, nur „darauf abgesehen eine gewisse Verwirrung in die Theorie der Atomigkeit der Elemente hineinzutragen". Er hält sich deshalb „für verpflichtet, einige Grundideen dieser Theorie auseinanderzusetzen", und zwar um so mehr, weil er „derjenige ist, welcher den Begriff der Atomigkeit in die Chemie eingeführt hat".

„Die Theorie der Atomigkeit ist eine Modification der Theorie Dalton's um zu erklären, was diese nicht erklärt, nämlich warum die Atome der verschiedenen Elemente sich in gewissen Verhältnissen lieber verbinden, wie in anderen. Die Atomicität ist also eine Fundamentaleigenschaft des Atoms, welche ebenso constant und unveränderlich ist, als das Atomgewicht selbst."

„Es hiesse sich des Wortes in durchaus abweichendem Sinne von dem bedienen, welchen ich ihm beilegte, als ich es vorschlug, wenn man annehmen wollte, dass die Atomicität variabel sei und ein und derselbe Körper bald mit der einen, bald mit der anderen Atomicität functioniren könne."

„Das hiesse den Begriff der Atomigkeit mit dem der Aequivalenz verwechseln. Es bezweifelt Niemand mehr, dass ein und derselbe Körper, und selbst Elementarkörper, fähig sei, mit verschiedenen Aequivalenten zu wirken. Das Aequivalent kann variiren, aber die Atomigkeit nicht."

„Eine zweite Verwirrung rührt von der Definition, welche man von der Atomigkeit geben wollte. Statt unter den verschiedenen möglichen Werthen den zu wählen, der am besten, d. h. am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen erläutert, glaubte man die Atomicität als das grösste Aequivalent oder das Maximum des Sättigungsvermögens definiren zu können."

„Daraus entsprang dann die Nothwendigkeit, die Elemente, welche ich als dreiatomig angenommen hatte, als fünfatomig zu betrachten. Dieselbe Idee, die den Herrn Naquet dazu geführt, die Elemente O, S, Se, Te als vieratomig zu bezeichnen, muss noch dahin führen, das Jod als dreiatomig anzusehen und in Folge davon auch das Chlor und Brom."

„Wenn in der That die Existenz von Verbindungen NH^4Cl, PCl^5 etc. beweist, dass Stickstoff und Phosphor fünfatomig sind, wenn SCl^4 die Vieratomigkeit des Schwefels feststellt, so muss man weiter ebenso schliessen (und Niemand wird die Folgerichtigkeit in Abrede stellen), dass die Existenz einer Verbindung JCl^3 uns beweist, dass das Jod dreiatomig ist."

„Ein derartiges Raisonnement lässt sich nicht mit Gründen bekämpfen, es führt sich selber ad absurdum. Es genügt in der That, wenn die Dreiatomigkeit des Jods angenommen wird, die Verbindungen PJ^3 und TeJ^4 zu betrachten um sich zu überzeugen, dass der Phosphor neunatomig und die Atomigkeit des Tellurs = 12 ist. Und da weiter das Chlor offenbar gleiche Atomigkeit besitzt wie das Jod, so beweist die Existenz der Verbindung JCl^3, dass das Jod nicht mehr drei- sondern neunatomig ist u. s. f."

Der Verfasser giebt ferner die bekannte Erklärung „für einige Arten von Verbindungen, die viele Chemiker in Verlegenheit setzten" (überhaupt diejenigen, bei welchen die Atomigkeit über die durch die vier Typen gegebene hinausgeht), nämlich die Vertheilung der Verbindungen, in s.g. „atomistische, worin die Affinitätseinheiten eines Atoms ganz oder theilweise durch eine gleiche Anzahl eines oder mehrerer Atome gesättigt sind; die wahren chemischen Molecule und die einzigen, welche im Dampfzustande bestehen können", und andererseits in s. g. „moleculare, die keine Dämpfe bilden, sondern sich durch Einwirkung der Hitze zersetzen, indem sich die Molecule, aus denen sie entstanden sind, wieder regeneriren". $PCl^3.Cl^2$; $NH^3.HCl$; $SeCl^2.Cl^2$; $JCl.Cl^2$ etc. sind nun Verbindungen dieser Art.

Um das vom Verfasser selbst rücksichtlich der Theorie der Atomigkeit Gegebene scharf festhalten zu können, habe ich mich verpflichtet gefunden, seine wichtigeren Lehrsätze wörtlich anzuführen.

117. In einer Erwiederung auf die Abhandlung von Kekulé hat Naquet (Compt. rend. LVIII, 694, 675) die Berechtigung seiner Annahme weiter zu beweisen gesucht, und, wie ich glaube, durch hinreichende Gründe. Es könnte deswegen allerdings überflüssig erscheinen, dass ich auch meinerseits gegen die Argumente von Kekulé auftrete. Es handelt sich aber hier nicht um die Atomigkeit des einen oder anderen Elementes. Ist die Ansicht Kekulé's richtig, so ist damit das wichtigste Princip, welches während der letzten Periode der Wissenschaft gewonnen worden, zum grossen Theile unfruchtbar gemacht.

Ehe ich zur Hauptfrage übergehe, will ich über die Ansichten von Naquet, ohne Rücksicht auf seinen verschiedenen Standpunkt, bemerken, dass ich, in diesem Punkte wenigstens mit Kekulé einverstanden, es ganz unzweckmässig finde, die Atomigkeit eines Elementes durch das gefundene und noch mehr durch das nach Analogieen angenommene Maximum der Aequivalenz auszudrücken. Es würden dann nicht nur verschiedene Chemiker verschiedene Ausdrücke benutzen (wie z. B. der Schwefel nach Kekulé zweiatomig, nach Naquet vieratomig, nach Kolbe sechsatomig wird), sondern auch derselbe Chemiker würde seine Ausdrucksweise fortwährend verändern müssen. Für das Jod z. B. gab Naquet 1864 Kekulé die Einatomigkeit zu. Er findet es schon jetzt, wegen der Verbindungen von Schützenberger dreiatomig und gesteht ihm vielleicht später eine noch höhere Atomigkeit zu. Es wird jedenfalls am besten sein, einfach die beobachteten Aequivalentwerthe anzugeben: z. B. zwei und vier, drei und fünf u. s. f.

118. Wenn Kekulé, indem er die Chemiker wegen der irrigen Auffassung des von ihm „eingeführten" Begriffes der Atomigkeit zurechtweist, nichts anderes beabsichtigte, als den Sinn, welchen er dem Worte beigelegt hat, zu erörtern, so gäbe es allerdings keinen Anlass über den Gegenstand zu streiten.

Es handelt sich aber darum, ob Kekulé den Begriff der Atomigkeit richtig aufgefasst hat oder nicht, ob der Sinn, welchen er dem Worte beilegte, wirklich dem Begriffe selbst und den Thatsachen, woraus der Begriff hervorging, entspricht.

Als Berzelius zwischen den ein- und dreiatomigen Oxyden (FeO und FeO^3), den entsprechenden Chlorüren und Chloriden einen bestimmten Unterschied machte, kam auch der Begriff der Atomigkeit in Frage. Man sah aber die Bedeutung des Begriffes noch nicht hinreichend ein, und brauchte ihn noch nicht durch einen besonderen Namen zu fixiren.

Wurtz lehrte uns die dreiatomigen Verbindungen des Stickstoffs kennen, Kolbe lenkte die Aufmerksamkeit auf die grosse Zahl von Kohlenstoffverbindungen, die sich von der vieratomigen Kohlensäure ableiten lassen, Frankland studirte die Arsenverbindungen u. s. f. Die Sättigungscapacität der Elemente, mag man sie übrigens mit Kekulé als Atomigkeit oder durch ein anderes Wort bezeichnen, kam schliesslich als besonderer Begriff, und zwar als ein überraschend wichtiger auf die Tagesordnung.

119. Kekulé hat durch seinen Begriff der Atomigkeit die Dalton'sche Atomtheorie erweitern und modificiren wollen, um dadurch erklären zu können, was anders die Theorie nicht erklärt. Die Atomigkeit wird deshalb als eine Grundeigenschaft des Atoms, ebensowohl wie das Atomgewicht selbst aufgefasst. Es wird weiter daraus gefolgert, dass sie ebenso constant und unveränderlich sein müsse als dieses.

Die Berechtigung der ersten Folgerung sieht Jedermann leicht ein. Es bedenkt sich Niemand, der nur die wahre Bedeutung des Wortes einmal begriffen hat, die Atomigkeit als eine Fundamentaleigenschaft der Materie aufzufassen, aber hieraus folgt noch keineswegs, dass dieser Begriff die Constanz und Unveränderlichkeit einschliesst. Es war uns nicht möglich, den Begriff a priori zu construiren; es kann uns noch weniger erlaubt sein, seine näheren Be-

stimmungen a priori aufzubauen. Wir befinden uns im Gebiete der Erfahrung, nicht in demjenigen der Speculation.

Es waren nicht die constanten Proportionen, nicht die von Wenzel beobachteten Regelmässigkeiten bei der doppelten Zersetzung verschiedener Salze, die uns zur Theorie der Atome führten. Diese Theorie entsprang erst aus der Kenntniss der multiplen Proportionen, der bei stetem Wechsel doch streng regelmässigen Verhältnisse bei Vereinigung der Elemente. Die Dalton'sche Theorie erklärt, was sie erklären wollte, d. h. die Möglichkeit dieser multiplen Proportionen, indem sie Atome sich an Atome in noch unbestimmter Zahl anlagern lässt. Die Frage nach den Gesetzen und noch mehr nach der Ursache der verschiedenen Sättigung war noch nicht angeregt.

Die Dalton'sche Theorie kann, streng genommen, nicht modificirt werden. Sie ist die einfache Lehre von der Existenz der Atome, aufgestellt um die beobachtete Thatsache der multiplen Proportionen zu erklären. Weiter nichts.

Will man aber dieser Theorie auch die Lehre von den Grundeigenschaften der Atome überhaupt einverleiben — also nicht nur die Lehre vom Atomgewichte, welche aus der angenommenen Existenz der Atome bei Kenntniss der allgemeinen Schwere der Materie ganz unbedingt von selbst folgt, — d. h. will man in die Theorie von Dalton das ganze Gebiet der rein wissenschaftlichen Chemie einlegen, so möchte es wenigstens etwas gewagt erscheinen, wenn man bei dieser Bereicherung der Theorie eben die festen Grundstützen, auf welche sie gebaut wurde, fortnehmen oder schwächen wollte.

120. Wählen wir, um der Theorie der unveränderlichen Atomigkeit näher zu treten, einige der Verbindungen, aus welchen Dalton das Gesetz der multiplen Proportionen und somit auch die Existenz der Atome herleitete.

Dalton fand in der Sumpfluft gerade doppelt so viel Wasserstoff wie in dem ölbildenden Gase, ebenso in der Kohlensäure doppelt so viel Sauerstoff wie im Kohlenoxyd, in den Stickstoffoxyden einen verschiedenen sprungweise zunehmenden Sauerstoffgehalt u. s. w. und schloss daraus, dass Sauerstoff, Wasserstoff und die übrigen Elemente durch Atome von bestimmtem Gewichte bei den chemischen Verbindungen wirken.

Wie erklären sich jetzt diese Verbindungen im Lichte der von Kekulé modificirten Theorie Dalton's?

Wenn auch bei Annahme einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome sogar im ölbildenden Gase ein unveränderlich vieratomiger Kohlenstoff angenommen werden kann, so lässt sich wenigstens das Kohlenoxyd aus einem solchen nicht herleiten. Die Oxyde des Stickstoffs aus der Dreiatomigkeit des Elements zu erklären, ist ebenfalls mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft.

121. Rücksichtlich der verschiedenen Multiplen des niedrigsten Verbindungswerthes konnte Dalton aus seinen Versuchen nur den, an sich doch sehr wichtigen Schluss ziehen, dass sie sehr einfach seien, d. h. dass „nur sehr wenige Atome (meist Eins) des einen Bestandtheils mit sehr wenigen (meist einem) des andern zur Bildung eines Atoms der Verbindung zusammentreten". Die bestimmten Multiplen an sich blieben ihm jedenfalls die Hauptsache. Wenn er aber die Kühnheit gehabt hätte, aus seinen wenigen Versuchen auch die Sättigungsgesetze, z. B. des Kohlenstoffs, herzuleiten, so würde sein Urtheil unerlässlich so ausgefallen sein: weil der Kohlenstoff sich entweder mit einem oder mit zwei Atomen Wasserstoff oder Sauerstoff vereinigt, und weil also, hieraus zu schliessen, sein Atom überhaupt durch ein oder zwei Atome eines anderen Elementes gesättigt wird, so kann der Kohlenstoff als ein- oder zweiatomig bezeichnet werden. Das heisst, wenn wir das Volumatom statt des Aequivalentatoms Wasserstoff als Einheit setzen, der Kohlenstoff ist entweder zwei- oder vieratomig.

Es war zur Zeit der Entstehung von Dalton's Theorie und noch Jahrzehende später unmöglich so zu schliessen. Erst unsere erweiterte Kenntniss im grossen Gebiete der Kohlenstoffverbindungen lässt uns die vorausgesetzte einfache Folgerung aus Dalton's Fundamentalexperimenten berechtigt erscheinen, aber wir ziehen damit noch jetzt eine einfache Folgerung aus der Erfahrung ohne alle theoretischen Vorurtheile. Es ist demnach nicht die Schuld einer losen Annahme, wenn damit „eine gewisse Verwirrung" in die Theorie der Atomigkeit von Kekulé eingeführt worden ist.

Man hat die nach äusserst einfachen Gesetzen wechselnde Atomigkeit eines Elementes als eine Grundeigenschaft der materiellen Atome bezeichnet. Das Kohlenstoffatom ist seiner innersten Natur gemäss befähigt, vier einfache Atome eines anderen Ele-

mentes zu binden. Dass aber unter Umständen seine Sättigungskraft bei zwei Atomen des angelagerten Körpers kann ruhen bleiben, muss ebenfalls durch die innere Natur des Elementes selbst bedingt sein.

122. Es sind überhaupt zwei Arten von Verbindungen, bei welchen die Theorie der unveränderlichen Atomigkeit ihren Dienst gänzlich versagt. Entweder ist die angenommene, den Typen entsprechende Atomigkeit zu hoch, wie z. B. bei einigen der oben citirten, von Dalton untersuchten Verbindungen, oder, in vielen anderen Fällen, zu niedrig gesetzt worden.

123. Für die erste Klasse von Ausnahmen wird eigentlich gar keine Erklärung gegeben, aber zum Ersatz einer solchen beschränkt der Urheber der Theorie ihre allgemeine Gültigkeit in hohem Grade und neutralisirt sie damit fast ganz.

Er fordert also vor allem, dass man „nicht den Begriff der Atomigkeit mit dem der Aequivalenz verwechsele“. „Das Aequivalent kann variiren, aber die Atomigkeit nicht.“

Es wäre also z. B. der Kohlenstoff in der Kohlensäure vieratomig, „weil ein Atom Kohlenstoff vier Atomen Wasserstoff äquivalent ist“ (Kekulé's Lehrb. I, 115, über die Natur der Elemente als ein-, zwei-, drei- oder vieratomig), in dem Kohlenoxyde dagegen wäre der Kohlenstoff zwei Wasserstoffatomen äquivalent, aber dennoch nicht zweiatomig, weil die Vieratomigkeit „am besten, d. h. am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen (des Kohlenstoffs) erläutert“ (Kekulé's cit. Abh. S. 690, über den Unterschied zwischen Atomigkeit und Aequivalent).*)

124. Man kann sich kaum vorstellen, dass Kekulé noch jetzt unter den variirenden Aequivalenten die s. g. Aequivalente von Gerhardt verstehe, wie z. B. Ferrosum Fe und Ferricum $^2/_3$ Fe, Mercuricum Hg und Mercurosum $^1/_2$ Hg u. s. w. Wenn man auf diesem Standpunkte bezüglich der Frage von der Atomigkeit stehen bleibt, so ist es besser, nicht von den Grundeigenschaften der Atome zu sprechen. Diese Aequivalente, als nur veränderte Ausdrücke der Relation vollkommen berechtigt, werden ganz bedeutungslos,

*) Der Widerspruch in diesem, wie in einigen anderen Punkten ist schon von Erlenmeyer angedeutet worden. (Zeitschr. f. Chem. VII, 689, gelegentlich der citirten Abhandlung Kekulé's.)

wenn von Atomen die Rede ist. Ein Atom, das sich in Bruchtheile auflösen lässt, ist auch im rein chemischen Sinn kein Atom mehr. Sogar das unbezweifelt zusammengesetzte Atom lässt sich nicht solchermaassen zertheilen. Was sind z. B. zwei Drittheile, die Hälfte des Aethylatoms C^2H^5, was sogar die Hälfte des Aethylenatoms C^2H^4, das doch durch zwei theilbar ist? Methylen ist doch kein Aethylen mehr.

Der wahre Unterschied zwischen Atomigkeit und Aequivalenz ist übrigens leicht einzusehen. Jene, als besonderer Begriff aufgefasst, bezieht sich nur auf das einfache, auf das Elementaratom. Aus der Atomigkeit dieser einfachen Atome erklären sich die abweichenden Aequivalente der combinirten mehrwerthigen Atome, z. B. $\overset{\text{II}}{\text{Ħg}}$ aus $\overset{\text{II}}{\text{Hg}}$, $\overset{\text{VI}}{\text{Ȼ}}$ aus $\overset{\text{IV}}{\text{C}}$, $\overset{\text{IV}}{\text{A̶s}}$ aus $\overset{\text{III}}{\text{As}}$ u. s. w. In solchen Fällen kann allerdings ein bestimmter Unterschied angenommen werden, obgleich man, wie bekannt, auch hier den Ausdruck atomig statt äquivalentig vorzieht, also z. B. C^2 sechsatomig ebensowohl als C vieratomig nennt. C aber zweiäquivalentig neben $\overset{\text{IV}}{\text{C}}$ als vieratomig bezeichnen hiesse die thatsächlich gegebene Atomigkeit über Bord werfen.

125. Es wäre doch ein wirklicher Grund zu diesem Unterschiede zwischen den fraglichen Begriffen, wenn die Atomicität nur „das grösste Aequivalent" oder das Maximum des Sättigungsvermögens eines Elementes bezeichnete. Die grössere Zahl der Sättigung schliesst in sich die niederen ein, aber nicht umgekehrt. Man versteht leicht, dass der Kohlenstoff, in diesem Sinne vieratomig aufgefasst, auch mit zwei Aequivalenten wirken könne, dass der vieratomige Schwefel auch zweiatomig wirke u. s. f., während man umgekehrt, z. B. aus der Zweiatomigkeit des Schwefels, vergebens die vieratomigen Schwefelverbindungen zu erklären sucht.

Aber eine solche Auffassung (diejenige von Naquet und vielen anderen Chemikern) wird von Kekulé heftig bestritten. Es ist ja dadurch „die zweite Verwirrung" in die Theorie eingeführt worden.

126. Die neue Modification der Dalton'schen Atomlehre soll erklären, warum die Atome der verschiedenen Elemente sich in gewissen Verhältnissen „lieber" verbinden als in anderen.

Es würde also durch die Atomigkeit nur das mehr oder minder, das lieber oder unlieber, aber nicht das Unveränderliche, das an

und für sich Gegebene angezeigt werden, was wiederum der von Anfang an gegebenen Definition wenig entspricht.

Bei solcher Auffassung scheint mir sogar die von Kekulé eingeführte Atomigkeit eigentlich nur ein Wort zu sein, ganz zufällig gewählt um das besonders wichtige Aequivalent eines Körpers neben den anderen hervorzuheben. Soll die Atomigkeit an sich den Wechsel, wenn auch nur mit Vorliebe in einer gewissen Richtung angeben, so kann von einem wissenschaftlichen Begriff der constanten Atomigkeit kaum die Rede sein. Aber sogar das Wort ist als solches überflüssig, weil man die Thatsache, welche das Wort ausdrücken soll, viel einfacher und schärfer auf andere und von Alters her gewöhnliche Weise angeben kann. Will man den Unterschied zwischen Mangan und Chrom in dieser Hinsicht angeben, so sagt man einfach, der Erfahrung gemäss: beim Mangan bilden sich vorzüglich leicht die dem Oxydul entsprechenden Verbindungen, beim Chrom dagegen die dem Oxyde entsprechenden, oder, nach neuerer Ausdrucksweise und wenn das Wort atomig wie jetzt gewöhnlich aufgefasst wird: Das Mangan ist vorzüglich zweiatomig, das Chrom giebt viel lieber die Verbindungsformen des sechsatomigen R. Heisst es dagegen laut der Theorie von Kekulé, dass beide Metalle zweiatomig sind, so folgt daraus nur, dass sie dem Sauerstoff näher stehen als dem Wasserstoff. Auf jeden näheren Vergleich hat man von vornherein verzichtet.

Wenn wir dagegen, die Veränderlichkeit der Sättigungscapacität (Atomicität u. s. f.) principiell zugebend, die besagten Metalle als zwei-, vier- und sechsatomig bezeichnen, so handelt es sich auch hier nicht um einen unterscheidenden Vergleich der Metalle unter sich. Aber es ist dann nur eine nähere Bestimmung, kein Widerspruch in sich, wenn man sich auch darüber äussert.

127. Die Wahl der Verbindungsform, welche für die übrigen maassgebend sein soll, ist selbst bei den für die organische Chemie besonders wichtigen Elementen nicht immer eine glückliche gewesen.

So hat man es von dem Standpunkte der sich selbst widersprechenden Theorie aus zweckmässig gefunden, den Stickstoff als dreiatomig zu bezeichnen, weil er am liebsten Verbindungen von dem Typus des Ammoniaks bildet. Ebenso den Phosphor, vielleicht nur weil die Typen älter sind als die Atomigkeit, obgleich doch der Phosphor viel „lieber“ fünfatomige Verbindungen hervorbringt.

Wir können allerdings bei schwachem Sauerstoffzutritt die Entstehung der fünfatomigen Säure P^2O^5 zum Theil verhindern und den Phosphor zum Anhydrid der phosphorigen Säure P^2O^3 verbrennen lassen. Kommt aber Wasser hinzu, so tritt eine ungemein kräftige Reaction ein, welche, wie uns Wurtz gelehrt hat, eine fünfatomige Verbindung, das erste Wasserstoffderivat der Phosphorsäure, $H^2.O^2.\overset{v}{P}OH$, erzeugt. Erhitzen wir Phosphor mit

Kalkhydrat, so erhalten wir wiederum eine fünfatomige Verbindung, das zweite Wasserstoffderivat der Säure: $H.O.\overset{V}{P}OH^2$. Cahours hat uns gezeigt (Ann. Chem. Pharm. CXII, 231), dass beim Einwirken von Phosphorzink auf Jodäthyl nur Jodphosphäthylium, PAe^4J, entsteht. Das durch Zersetzung desselben erhaltene Phosphäthyl $\overset{'''}{P}Ae^3$ erhitzt sich bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Entzünden mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Jodäthyl; es verbindet sich ebenso direct mit Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, stets unter Entstehung von normalen fünfatomigen Verbindungen; $\overset{V}{P}Ae^3O$, PAe^3Cl^2, PAe^3HCl, $(PAe^3H)^2.O^2.SO^2$. Es scheint demnach der Phosphor „am liebsten“ die fünfatomigen Verbindungen zu geben.

128. Gehen wir weiter, so begegnen wir bei der Definition der s. g. atomistischen Verbindungen einer neuen unerwarteten Beschränkung des strengen Gesetzes der unveränderlichen Atomigkeit.

„In allen atomistischen Verbindungen sind die Affinitätseinheiten eines Atoms ganz oder theilweise durch eine gleiche Anzahl von Affinitäten eines oder mehrerer Atome gesättigt.“

Allerdings, Körper, die sich gegenseitig binden, müssen sich dabei entweder ganz oder theilweise binden, weil kein dritter Fall gedacht werden kann. Bezüglich des Begriffes der Atomigkeit ist aber die Bestimmung von der grössten Bedeutung. Es würde sich jetzt mit der „constanten und unveränderlichen Atomigkeit“ ganz gut vereinigen lassen, wenn der dreiatomige Stickstoff nur mit zwei Verwandtschaftseinheiten wirkte, ebenso der vieratomige Kohlenstoff ein- oder dreiatomig u. s. w. Das Kohlenoxyd, das Stickstoffoxydul, das Allyl, die Fumar- und Itakonsäure können jetzt ohne Schwierigkeit erklärt und in die Zahl der wirklich atomistischen Verbindungen eingereiht werden. Alle die Verbindungen, bei welchen die durch die Atomigkeit angegebene Affinitätszahl nicht erreicht wird, bieten keine Schwierigkeiten mehr.

129. Ich will hierzu nur bemerken, dass ein theoretisch gegebenes Gesetz, wie dasjenige der unveränderlichen Atomigkeit, schwerlich der Ausdruck eines Naturgesetzes sein kann, wenn es sich selbst durch die Ausnahmen aufhebt und so formulirt werden muss, dass der Widerspruch gegen die Regel ebenso berechtigt erscheint, wie die Regel selbst.

Bei dem Streben nach Einfachheit in der Auffassung ist man um einen Schritt zu weit gegangen. Man hat ein absolutes Merkmal da setzen wollen, wo die Natur selbst nur relativ geltende erkennt. Man hat eine Bestimmung des Begriffes im voraus postulirt, die man nur beim Zugeben von Ausnahmen aufrechthalten kann. Es ist somit statt des Erfahrungsgesetzes ein Axiom entstanden, das sich freilich „nicht mit Gründen bekämpfen lässt".

130. Wir dehnen jetzt unsere Prüfung auf die Verbindungen aus, bei welchen die Sättigung eine grössere ist, als es die theoretisch angenommene typische Atomigkeit zulässt. Bei Annahme einer wechselnden Sättigungscapacität setzen diese Verbindungen auf keine Weise in Verlegenheit, sollen sie, wie es ihrer bedeutenden Anzahl wegen nöthig ist, der Theorie von Kekulé untergeordnet werden, so bedürfen sie einer besonderen Erklärung.

Eine ausführliche Betrachtung zeigt uns den Unterschied zwischen atomistischen und molecularen Verbindungen. Jene (die einzigen, welche im Dampfzustande bestehen können) gehorchen dem Gesetze der Atomigkeit. Diese (welche keine Dämpfe geben) sind aus jenen durch Aneinanderlagerung von gesättigten Moleculen entstanden.

Es bietet jedenfalls keine geringen Schwierigkeiten nach den gegebenen Merkmalen die beiden Arten von Verbindungen gegen einander zu begrenzen.

131. Die Addition von CO und Cl^2 muss eine atomistische Verbindung gegeben haben, weil das Phosgengas in Dampfform besteht und dem vieratomigen Kohlenstoff entspricht; ebenso das aus $C^2H^4 + Cl^2$ entstehende Aethylenchlorid.

Das Sulfurylchlorid, welches in ähnlicher Weise durch Addition von SO^2 und Cl^2 entsteht, bildet auch einen normalen Dampf (Mol. = 2 Vol.). Es ist also nicht minder eine atomistische Verbindung. Es liegt allerdings die Folgerung sehr nahe, dass die Existenz dieser s. g. wahren Verbindung SO^2Cl^2 die Sechsatomigkeit des Schwefels voraussetze, wie das $COCl^2$ aus dem vieratomigen Kohlenstoff seine Erklärung findet. Wir dürfen doch nicht vergessen, dass der Schwefel ein für allemal zweiatomig angenommen worden ist. Im Sulfurylchloride müssen also die sich gegenseitig sättigenden Affinitäten sich auf ganz andere Weise binden.

PCl^5 „besteht nicht im Dampfzustande" (d. h. giebt 4 Volume) und ist also eine moleculare Aneinanderlagerung von $PCl^3 + Cl^2$.

Durch seine Existenz wird also die unveränderliche Dreiatomigkeit des Phosphors in keiner Weise beeinträchtigt. Das entsprechende Oxychlorid $POCl^3$ kann im Dampfzustande bestehen (d. h. Atomvol. 2), ist also, um keine anderen Schlüsse daraus zu ziehen, auf ganz andere Weise zusammengesetzt.

SCl^4, welches sich ungemein leicht zersetzt, ist molecular wie $PCl^3 + Cl^2$. Wenn das entsprechende $SOCl^2$, was sehr wahrscheinlich ist, eine normale Dampfdichte besitzt, so würden wir auch in diesem Falle die beiden nach gewöhnlicher Auffassung völlig entsprechenden Körper SCl^4 und $SOCl^2$ ganz verschieden zusammengesetzt denken. Die unzweifelhaft atomistische schweflige Säure ist leider eine reine Sauerstoffverbindung, und giebt also, den typischen Gesetzen gemäss (wir werden im Folgenden zu dieser wichtigen Frage zurückkommen), gar keinen Aufschluss über die Atomigkeit.

Das Chlorammonium giebt 4 Vol. Dampf. Es sind also darin nur zwei aneinandergeleimte Typen $NH^3 + HCl$ enthalten. Noch mehr muss man in dem leicht zersetzbaren Oxydhydrat, so wie z. B. in dem Formylsäuresalze die entsprechenden Typen $NH^3 + H^2O$ annehmen. Das Salpetersäurehydrat und der entsprechende Methyläther, welche sich im Dampfzustande normal verhalten, gehören dagegen zu den wahren Verbindungen. Also wiederum eine ganz verschiedene Constitution bei übrigens einander in jeder Hinsicht entsprechenden Körpern. Und doch schreibt man auch typisch diese Verbindungen ganz einerleiweise:

$$\left.\begin{matrix}NH^4\\CHO\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NH^4\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NO^2\\CH^3\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O$$

Jene zwei Formeln beweisen nichts bezüglich der Fünfatomigkeit des Stickstoffs, wahrscheinlich werden sie nur der Bequemlichkeit wegen so geschrieben, statt $NH^3 + \left.\begin{matrix}H\\CHO\end{matrix}\right\}O$ u. s. f. Diese beweisen ihrerseits, obgleich wirklich atomistisch, ebenso wenig, weil hier wieder Sauerstoff als wesentlicher Bestandtheil eingeht.

Das Glycerin zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Acrolein, das Tetraäthylammoniumoxydhydrat ebenso in Triäthylamin, Wasser und Elayl. In beiden Fällen zeigen die Zersetzungsprodukte normale Dampfdichte, und sind daher sämmtlich wahre atomistische Verbindungen. Das Ammoniakderivat muss dieses Verhaltens wegen als nur moleculare Verbindung angesehen werden. Man könnte allerdings versucht werden auch das Glycerin aus eben denselben Gründen als eine moleculare Zusammenlagerung von den bei Zersetzung durch Hitze sich regenerirenden Molecülen, Acrolein und Wasser

anzusehen. Bei streng typischer Betrachtung gestaltet sich doch die Sache ganz anders. Man weiss, dass sich das Glycerin ganz normal aus dem vieratomigen Kohlenstoff deriviren lässt, d. h. dass der Typus CH^4 ebensowenig bei dieser Verbindung seinen Dienst versagt, wie bei einer sehr grossen Zahl von anderen, über deren rein atomistische Zusammensetzung kein Zweifel obwaltet. Man bedenkt sich deshalb ebensowenig, das „keine Dämpfe bildende" Glycerin als wahrhaft atomistisch anzusehen, wie das im Dampfzustande bestehende Acrolein, in dem sich doch die Atome nur theilweise sättigen. Bei dem anderen Beispiele dagegen muss die moleculare Zersetzung durch Hitze hinreichend für moleculare Zusammensetzung zeugen, weil — der Stickstoff dreiatomig sein muss, oder, nach etwas veränderter Ausdrucksweise, weil in diesem Falle die „theilweise" Sättigung besser der allgemeinen Natur des Elementes zu entsprechen scheint, als die vollständige beim Verhältnisse 1 : 5, d. h. weil hier die Dreiatomigkeit am einfachsten als das absolute Maass der Sättigung gesetzt werden kann, während beim Kohlenstoff, was sehr glücklich eintrifft, ganz umgekehrt die höchste Verbindungsform auch die bei weitem vorwaltende ist. Dass die dem Ammoniakderivate entsprechende Phosphorverbindung $PAe^4.O.H$ beim Zersetztwerden neben AeH die fünfatomige Verbindung PAe^3O entstehen lässt, was eine sehr eigenthümliche moleculare Aneinanderlagerung andeuten möchte, lässt sich ja auch von dem gegebenen Standpunkte aus erklären. Entweder ist der Dampf von PAe^3O abnorm. Auch das Zersetzungsproduct wird dann in diesem Falle molecular also $PAe^3.O = NH^3 + H^2$. Oder der Dampf zeigt, wie es bei weitem wahrscheinlicher ist, normale Dampfdichte. Das Abnorme, d. h. die Nicht-Dreiatomigkeit muss dann wiederum im Sauerstoff seine Erklärung finden.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, was übrigens schon Naquet angedeutet hat, dass tausende und aber tausende von den chemischen Verbindungen bei Einwirkung von Hitze entweder, wie das Glycerin, völlig zersetzt werden oder aus anderen Gründen keine Dämpfe geben. Das wichtigste Merkmal einer atomistischen Verbindung steht uns also nur ausnahmsweise zu Gebote.

Mit den angeführten Beispielen habe ich die unbestimmte gegenseitige Begrenzung der beiden Verbindungsarten andeuten wollen. Die Definition der molecularen Verbindungen, wie sie uns in der fraglichen Abhandlung vorliegt, scheint mir zuweilen zu weit, zuweilen aber zu eng zu sein, was auch zur Folge haben muss, dass sie eine streng consequente Auffassung nicht zulässt.

132. Uebrigens kann die Annahme von molecularen Verbindungen nicht für überflüssig gehalten werden. Man hat ihre Existenz angenommen, seitdem man die materiellen Körper als chemische Verbindungen auffassen lernte. Man wird sie wahr-

scheinlich immer annehmen müssen, obgleich seit den Errungenschaften der letzten Jahrzehende in mehr und mehr beschränkter Zahl.

Es ist die Hauptaufgabe der neueren Chemie geworden, die früher mehr oder minder entschieden molecular aufgefassten Verbindungen atomistisch, d. h. aus der Sättigungscapaciät der Grundstoffe zu erklären.

Einige Beispiele, obgleich zum Theil schon im ersten Abschnitte unserer Darstellung berührt, mögen dieses Streben erläutern.

133. Im Calciumoxyde, CaO, sowie im Wasser, H^2O, in der Schwefelsäure, SO^3, sah Berzelius abgeschlossene, gewissermaassen gesättigte, chemisch selbständige Körper oder, nach neuerer Ausdrucksweise, chemische Molecüle.

Wenn sich der Kalk oder die Schwefelsäure mit Wasser vereinigte, so entstand durch Aneinanderlagerung der einfacheren Molecule ein neues, geschlossenes Ganze, eine Verbindung zweiter Ordnung:

$$CaO + H^2O = CaO,H^2O$$
$$H^2O + SO^3 = H^2O,SO^3.$$

Wir schreiben jetzt in etwas veränderter Weise:

$$CaO + H^2O = Ca.O^2.H^2 \text{ und}$$
$$H^2O + SO^3 = H^2.O^2.SO^2.$$

und sind damit über das Bereich des Zufalls hinausgelangt. Wir sehen in dem Verbindungswerthe der Elemente, vor allem in der Zweiatomigkeit des Sauerstoffs, die nothwendig bedingende Ursache des Zusammenbleibens der Molecule.

Williamson hat uns somit die Amphidverbindungen atomistisch aufzufassen gelehrt, d. h. als ihrer Zusammensetzung nach von der inneren Natur der Atome selbst abhängig, statt molecular, d. h. mehr oder minder zufällig zusammengefügt, ohne das im Voraus entscheidende Maass der Sättigung in sich selbst zu haben.

134. In Berzelius Formel des Anilins, $C^{12}H^4 + NH^3$ begegnen wir wiederum einem Beispiel einer nach damaliger Auffassung rein molecularen Verbindung. Nur liess sich der angelagerte Bestandtheil nicht wie im vorigen Falle (z. B. CaO gegen KO, SO^3 gegen N^2O^5) leicht austauschen. Man musste also von einer verbindenden

Kraft abweichender Natur sprechen. Das Anilin gehörte zu der grossen Anzahl von Körpern, deren Bestandtheile durch die eigenthümliche Kraft der Paarung einander binden.

Wurtz schrieb $N\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\H^2\end{matrix}\right.$ und erkannte im Anilin eine wahre atomistische Verbindung, deren Zusammensetzung in der Dreiatomigkeit des Stickstoffs und andererseits in der Einatomigkeit des Atomkomplexes C^6H^5 ihre unerlässlich bedingende Ursache fand.

135. Berzelius hatte sich genöthigt gefunden, die **Essigsäure** in ihre näheren Bestandtheile aufgelöst zu denken, statt $C^4H^3O^3$ wurde $C^2H^3 + C^2O^3$ geschrieben. Es traten also die von Alters her bekannten Körper Methyl und Oxalsäure auf dieselbe eigenthümliche Weise wie im Anilin C^6H^4 und NH^3 an einander gefügt hervor. Zwei abgeschlossene Molecüle waren auch hier zu einem neuen Molecul zusammengetreten.

Als Kolbe die gepaarte Säure als ein Derivat der vieratomigen Kohlensäure erkannte, war die moleculare, bisher unverstandene Verbindung in eine wahre atomistische übergeführt. Der Ammoniakformel gemäss geschrieben wurde die Essigsäure:

$$C^2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\O^3\end{matrix}\right. + HO \text{ oder } C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O\\O.H\end{matrix}\right.$$

Die Sättigungscapacität des Methyls, so wie die des ganzen, als Säure wirkenden Atomcomplexes war genügend erklärt, die moleculare, bisher unverstandene Verbindung in eine wahre atomistische umgesetzt.

136. Berzelius sah das **Anilin** sich ungemein leicht mit **Säuren** vereinigen, darin dem Ammoniak selbst völlig ähnelnd, welches auch eben deshalb als das chemisch Wirksame im Anilin und ähnlichen Körpern angenommen wurde, ganz so wie in der Essigsäure der negative Paarungscomponent C^2O^3. Die Säure addirte sich zum Ammoniak (oder dessen durch Paarung entstandenen Derivaten). Zwei geschlossene Ganze traten zu einer neuen selbständigen Verbindung zusammen: $NH^3 + HCl$ ganz wie $CaO + H^2O$. Doch Berzelius ging hier um einen Schritt weiter. Die nahe Uebereinstimmung der bei dieser Addition entstehenden Ammoniakverbindungen mit den Salzen der Alkalien war zu augen-

fällig, um unberücksichtigt zu bleiben. Sie führte zur Annahme des Ammoniumradicals, den elementaren Radicalen K, Na entsprechend; und also auch zur Formel der Chlorwasserstoffverbindung: $NH^4.Cl$, statt $NH^3.HCl$. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die ältere Auffassung in diesem einzigen Falle nicht dabei stehen blieb, die durch Addition zweier Molecule entstandene Verbindung molecular, d. h. als Product der Aneinanderlagerung aufzufassen, sondern auch in der Formel selbst der wahrscheinlich vorsichgehenden Umlagerung der Atome einen augenfälligen Ausdruck geben konnte. Noch musste, was zu Berzelius Zeit nicht möglich war, das Ammonium als solches erklärt werden, d. h. man musste darin die unvollständig gesättigte Wasserstoffverbindung des fünfatomigen Stickstoffs erkennen, um auch hier eine vollkommen atomistische Auffassung zu ermöglichen. Die Entdeckung einer ganzen Reihe von Ammoniumderivaten, den derivirten Verbindungen des dreiatomigen Stickstoffs zur Seite laufend, und andererseits die Existenz des seit geraumer Zeit bekannten, auf der negativen Seite dem Ammonium völlig entsprechenden Nitrylradicales NO^2 gab dieser ebenso natürlichen als streng consequenten Auffassung eine neue Stütze.

137. Die neuen Formeln $Ca.O^2.H^2$ und $H^2.O^2.SO^2$ nöthigen uns den Atomcomplex SO^2 als zweiatomiges Radical aufzufassen. Es entsteht die Frage, ob es ein Werk des Zufalls ist, dass dieser Complex dreier Atome als Radical functionirt, oder ob sich auch hier die Ursache auf die innere Natur der Elementaratome selbst zurückführen lässt.

Es ist wiederum Kolbe, der uns die Antwort gegeben hat, indem er bewies, dass die Schwefelsäure ebenso wenig als eine moleculare Aneinanderlagerung von S und O^3, wie die Kohlensäure als ein Product des molecularen Zusammenwerfens von C und O^2 zu betrachten sei. Kolbe leitete die künstlich zu erhaltenden gepaarten Schwefelsäuren aus der zweibasischen Schwefelsäure ab, sowie er uns nach und nach die von der Natur selbst zusammengefügten gepaarten Kohlensäuren entziffern lehrte.

$H.O.CO.CH^3$; $H.O.SO^2.CH^3$; $H.O.CO.C^6H^5$; $H.O.SO^2.C^6H^5$;

$$\begin{matrix} H.O.CO \\ H.O.CO \end{matrix}.C^6H^4; \quad \begin{matrix} H.O.SO^2 \\ H.O.SO^2 \end{matrix}.C^6H^4; \quad \begin{matrix} H.O.SO^2 \\ H.O.CO \end{matrix}.C^6H^4$$

werden nur Variationen desselben einfachen Themas der Atomigkeit der Elemente. Aus der bunten Reihe derartiger Schwefelverbindungen tritt ein sechsatomiger Schwefel mit derselben Bestimmtheit unbedingt maassgebend hervor, wie aus der Gesammtzahl der Kohlensäurederivate der vieratomig wirkende Kohlenstoff.

Die entscheidenden Beweise für die der schwefligen Säure entsprechende Vieratomigkeit des Schwefels sind ebenfalls aus Kolbe's Laboratorium hervorgegangen. (Vgl. Oefele, über die Sulphäthyle, Kalle, über die äthylschweflige Säure.)

138. Bei streng consequenter Anwendung des neugewonnenen Princips der atomistischen, statt molecularen Auffassung ist man also zu der Annahme der zweiatomig wirkenden Elemente O und S, der dreiatomigen N und P, der vieratomigen C und S, der fünfatomigen N und P, des sechsatomigen S, neben den einatomigen H, Cl, geführt worden. Man hat Berzelius alte Formeln der mehratomigen Verbindungen, wie NH^3, SO^2, SO^3, CO^2, N^2O^5 endlich in ihrem rechten Sinne lesen, in ihrer grossen Bedeutung verstehen gelernt.

139. Es kann in Bezug auf diese atomistische Auffassung ein jeder Chemiker da stehen bleiben, wo er eben stehen bleiben will.

Es fehlt also noch jetzt nicht an Chemikern, welche die ältere Auffassungsweise zu lieb gewonnen haben, um in irgend einer Hinsicht das Gute in der neueren anerkennen zu können. Von den nur langsam sich entwickelnden theoretischen Ideen der Jetztzeit ist aus leicht einzusehenden Gründen die Mehrzahl der älteren Chemiker wenig berührt worden. Sie sind dann noch immer auf dem Standpunkte der rein empirischen Auffassung von Berzelius stehen geblieben. Ausnahmsweise ist es vorgekommen, dass sie aus ihrer Zurückgezogenheit hervorgetreten sind und sich in das Gewimmel der jüngeren Generation gemischt haben, warnend, zurückhaltend, um „die übermüthige Speculation, das Hypothesen auf Hypothesen bauen" u. s. f. zu hemmen und zum „sicheren, wenn auch beschwerlichen Wege der Erfahrung" zurück zu rufen. Und freilich waren diese warnenden, zur ruhigen und nüchternen Prüfung mahnenden Stimmen nicht selten nothwendig.

Wie sich dieses Festhalten am Alten bis zur nutzlosesten Uebertriebenheit hat steigern können, zeigt uns andererseits Wittstein, wenn er in seiner „Widerlegung der chemischen Typentheorie" (München 1862) in der ganzen

neueren Richtung nichts als „überspannte, unmotivirte, widersinnige Hypothesen“ findet, „in der Typenlehre nur einen Auswuchs der gegenwärtigen Chemie, welche (die Typenlehre) ein phantasiereicher, ehrgeiziger Franzose ausgesonnen und der damit einen wahren Fischzug Petri gemacht hat“, u. s. w. Eine Weise Berzelius zu vertheidigen, welche er freilich nicht verdient hat!

140. Die Entwicklung von Kolbe's Sättigungstheorie aus den alten Paarungsformeln musste schon zur Folge haben, dass er die höheren Verbindungsformen der Elemente zunächst berücksichtigte, um die gepaarten Verbindungen erklären zu können. Es ist ihm deshalb möglich geworden, eine Menge von complicirten Verbindungen atomistisch aufzufassen, wo die Anhänger der Typenlehre immer noch die moleculare Verbindungsform annehmen müssen. Nur für die einfacheren und von Alters her bekannten Amphid- und Haloidverbindungen behält Kolbe noch jetzt die moleculare Auffassung von Berzelius bei. Um seine Ansichten über die mehratomigen Elemente auf das ganze Gebiet der Chemie anzuwenden, war es nicht dringend nöthig, die Amphidverbindungen anders zu fassen, oder ihre Formel anders zu schreiben, als man früher gewohnt war. Von sämmtlichen zusammengesetzten Radicalen, deren richtige Erklärung überhaupt die bei weitem wichtigste theoretische Aufgabe geworden ist, bleibt also nur ein einziges übrig, nämlich das s. g. Oxyl HO^2 (mit seinen organischen Derivaten $C^2H^3O^2$ u. s. w., sammt dem entsprechenden HS^2), welches Kolbe noch in gutem Glauben annehmen muss, ohne auf irgend eine Weise eine wirklich atomistische Erklärung ausfindig machen zu können. Lässt man nun mit Frankland endlich auch den Sauerstoff nicht mehr molecular functioniren, so liegt beinahe das ganze Feld der Chemie für die rein atomistische Auffassung offen. Die electrochemische Theorie von Berzelius hat also der neuen Richtung, welche in unseren Tagen die chemische Forschung eingeschlagen hat, nicht nur den Anstoss gegeben, sondern sie auch ohne Frage am weitesten fortgeführt. Die schwachen Punkte in Berzelius Auffassung haben den natürlichen Lauf der Entwicklung nicht gehemmt, sondern nur hier und da noch Fragen zur Erledigung übrig gelassen.

141. Wie die Formeln der complicirteren Verbindungen die electrochemische Theorie zur atomistischen statt molecularen

Auffassungsweise führten, so ist die Typentheorie beim näheren Studium der einfacheren Verbindungsformen ihrerseits zu derselben Auffassung geführt worden. Es ist leicht zu erklären, dass eine jede der beiden sich feindlich entgegentretenden Richtungen, um die andere so fern wie möglich zu halten, am liebsten im Kreise ihrer eigenen Forschungssphäre stehen blieb. Wie also Kolbe immer noch zögert, die zweiatomigen Elemente aus der Reihe der einatomigen auszusondern, so sehen wir, wie man im Lager der Typentheorie immer noch streitet, um doch wenigstens nicht ohne Gegenwehr die ganze Menge der mehratomigen Verbindungsformen anzuerkennen.

142. Es folgt von selbst, dass Kekulé, als entschiedener Vertreter der Typentheorie, solche mehratomigen Verbindungsformen nur in sehr beschränkter Zahl zugeben kann.

Die Wichtigkeit der Versuche Kolbe's, die Kohlenstoffverbindungen aus der Kohlensäure herzuleiten, war wohl vom typischen Standpunkte aus kaum zu verkennen. Aber auch typischerseits war man an der Entwicklung der neuen Ansichten über den Kohlenstoff betheiligt gewesen, und zwar auch hier besonders in Bezug auf die relativ einfachsten organischen Körper, die nur ein einziges Kohlenstoffatom als Grundlage voraussetzen. Schon Dumas hatte aus dem mechanischen Typus des Sumpfgases C^2H^4 das Methyloxyd, die Formylsäure, das Chloroform hergeleitet, später Kekulé zur Erklärung der Knallsäure [Ann. Chem. Pharm. CI, 208 (1857)] dieselben rein typischen Ideen mit glücklichem Erfolge in Anwendung gebracht, verschiedene Chemiker, wie vor Anderen H. L. Buff in seiner sehr bemerkenswerthen Abhandlung über die Constitution der Kohlenwasserstoffe (Ann. C, 219), hatten sich über die Verbindungsgesetze des Kohlenstoffs ausgesprochen. Um die Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen aus dem Verbindungswerthe des Elementes zu erklären, war es also gar nicht nöthig, die Ergebnisse der Untersuchungen von Kolbe zu berücksichtigen, und zwar um so weniger, weil Kolbe nur die Sache bewiesen hatte, die Namen „atomig", „Atomigkeit" u. s. w. aber noch nicht benutzte. Die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs konnte proclamirt werden, der Kohlenwasserstoff CH^4 liess sich als vierter Typus annehmen, ohne der Entwicklung der Typentheorie in ihrer Selbständigkeit irgend Eintrag zu

thun. Man brauchte den Typus CH^4 nicht mit dem Typus CO^2 zu verwechseln, und ebensowenig in den nach gemischten Typen geschriebenen Formeln der Essigsäure, der Bernsteinsäure u. s. w. die schon zum Gemeingut gewordenen Paarungsformeln der Radicaltheorie zu erkennen. CH^4 konnte der Typentheorie als wahres Eigenthum angerechnet werden.

Kolbe hatte schon 1848 (Ann. Chem. Pharm. LXV, 288, eigentlich Apr. 1847) Berzelius Essigsäureformel auf die fetten Säuren überhaupt, sowie auf die Benzoësäure in Anwendung gebracht. 1850 (Ann. LXXV, 211) wurde die Ansicht ausgesprochen, dass die fetten Säuren Wasserstoff oder Alkoholradicale gepaart mit C^2 enthalten, und wurden gemäss dieser vollständiger ausgeführten und rationeller aufgefassten Paarungstheorie, für eine Menge organischer Verbindungen die noch jetzt gebräuchlichen (obgleich typisch etwas verschieden geschriebenen) rationell aufgelösten Formeln mitgetheilt. In der Einleitung zum Lehrbuche 1854 und noch bestimmter in einer Abhandlung „über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen (Ann. Chem. Pharm. CI, 257; Dec. 1856) werden die Säuren, sowie die Alkoholradicale selbst, die Alkohole, die Aldehyde und die Acetone ausdrücklich als unmittelbare Derivate der Kohlensäure aufgefasst.

Im historischen Theile des Lehrbuches von Kekulé (1859) werden diese Ansichten Kolbe's in einigen kurzen Zeilen abgefertigt, weil „es unnöthig scheint, auf ausführlichere Darlegung der zahlreichen Modificationen der Radicaltheorie einzugehen“ u. s. w. (Lehrb. S. 77). Bei der Begründung der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs wird darüber kein einziges Wort gegeben. Ausser im Lehrbuche finden wir die theoretischen Ansichten von Kekulé etwas früher (1858) in einer sehr wichtigen Abhandlung „über die Constitution und Metamorphosen der chemischen Verbindungen“ vollständiger ausgesprochen (Ann. CVI, 131), ebenfalls ohne Erwähnung von Kolbe's Wirksamkeit. In einer Note zur Abhandlung „über die s. g. gepaarten Verbindungen“ wird, so viel ich weiss, von der „Vieratomigkeit“ des Kohlenstoffs das erste Mal gesprochen (Ann. CIV, 133; Aug. 1857).

Es wird mir übrigens die Behauptung ganz fremd bleiben, dass die Lehre von der Atomigkeit Kekulé nichts als den Namen zu verdanken habe. Schon weil von Volumatomgewichten H, O, C etc. die Rede war, musste der Begriff an sich von Kekulé von Anfang an weit klarer und bestimmter aufgefasst werden, als wie Kolbe beim Festhalten der Aequivalentzahlen ihn auffassen kann. Die Hypothesen von Kekulé über die Art der gegenseitigen Bindung der Atome haben zur weiteren Entwicklung der Lehre über die Atomigkeit sehr viel beigetragen, während Kolbe die Radicale so zu sagen immer mehr rein empirisch auffassen musste, obgleich er sie doch auf ganz dieselbe Weise, nicht nur früher, sondern auch bei weitem vollständiger, aus den gesättigten Verbindungen ableiten lehrte.

Also Kolbe lieferte die entscheidenden Beweise für die Sache an und für sich, Kekulé hat zur näheren Fixirung des Begriffes wesentlich beige-

tragen, indem er, seinen typischen Grundsätzen zum Trotz, viel entschiedener als Kolbe Berzelius alte Ansicht zur Geltung brachte, nach welcher die chemischen Formeln wirkliche Constitutionsformeln sein müssen.

143. Bei der Atomigkeit des Schwefels wurde dagegen das Verhältniss ein ganz anderes. An der Entwicklung der Fragen über die gepaarten Schwefelsäuren hatte sich die Typentheorie von Anfang her verhältnissmässig wenig betheiligt. Kolbe sprach selbst die Sechsatomigkeit des Schwefels aus, mit Kolbe hier die nämlichen Schlussfolgerungen ziehen, wie bei den übrigens völlig entsprechenden Kohlenstoffverbindungen, war mit der typischen Auffassungsweise nicht vereinbar; der Verbindungswerth des Schwefels hatte im Typus H^2S schon seinen Ausdruck gefunden. Ein Wasserstofftypus SH^6 war ebensowenig wie ein Stickstofftypus NH^5 zu finden, mit den vier Typen HH, H^2O, H^3N und H^4C schien die Grenze erreicht zu sein und weiter gehen hiesse die Nachgiebigkeit zu weit treiben. Die Annahme des Radicals SO^2 war ja schon gegeben und das Gerippe der gemischten Typen stand auch hier bereit, um sich mit Radicalen jeder Art umkleiden zu lassen.

Uebrigens machte Gerhardt's und Chancel's bekannte Abhandlung „über die Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Substanzen" (Jahresber. 1852, 433) die Berücksichtigung von Kolbe's Lehren auch hier überflüssig. Es wird in derselben die Ansicht entwickelt, „viele Sulfoproducte entsprächen anderen Verbindungen in der Art, dass die Atomgruppe S^2O^4 in den ersteren die Atomgruppe C^2O^2 in den letzteren ersetze", wie, um aus einer Reihe von Beispielen ein einziges herauszunehmen, in der Phenylschwefelsäure $S^2O^4.C^{12}H^5.H.O^2$ und der Benzoësäure $C^2O^2.C^{12}H^5.H.O^2$. Man brauchte nicht die beinahe ganz entsprechende Reihe von Beispielen zu Rathe zu ziehen, welche Kolbe 2 Jahre früher in seiner ausführlichen Abhandlung über die Constitution der organischen Radicale zur Erläuterung seiner Auffassung mittheilt (Ann. Chem. Pharm. LXXVI, 34). Die Formeln waren natürlich anders geschrieben, z. B. die Benzoësäure war als $HO,C^{12}H^5.C^2.O^3$ mit der Phenylunterschwefelsäure als $HO,C^{12}H^5.S^2.O^5$ verglichen. Uebrigens war noch nicht von besonderen sauerstoffhaltigen Radicalen, wie S^2O^4, C^2O^2 die Rede. Dass ein Theil von dem an C^2 oder S^2 gebundenen Sauerstoff sich in festerer Bindung befand, war noch für die Kolbe'sche Theorie des Schwefels und Kohlenstoffs als solche gleichgültig. Bekanntlich wurde dieses durch Gerhardt nachgewiesen und wurden in der oben citirten Abhandlung entscheidende Beweise dafür geliefert, deren Wichtigkeit auch bald von Kolbe anerkannt wurde, indem er die sauerstoffhaltenden Radicale als die näheren Radicale der Säuren in sein System aufnahm.

144. Die rein moleculare Auffassung der chemischen Verbindungsphänomene von Berzelius hat also in mehreren wichtigen

Punkten eben in Kekulé ihren eifrigsten Vertheidiger gefunden, während allerdings kaum ein anderer Chemiker der neueren Richtung, die sich doch vor allem die atomistische Auffassung zur Ehre rechnet, so rücksichtslos wie Kekulé gegen die „alten Hypothesen" von Berzelius aufgetreten ist.

„Die Gewohnheit einer Meinung erzeugt oft die völlige Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit, sie verbirgt die schwächeren Theile davon und macht uns unfähig, die Beweise dagegen anzunehmen. So sagt Berzelius, man könnte meinen prophetisch, gelegentlich der Entwicklung der electrochemischen Hypothese." (Kekulé Lehrb. I, 71.)

Ich bezweifle keinen Augenblick die allgemeine Gültigkeit dieser von Kekulé citirten Worte von Berzelius. Sie lassen sich gelegentlich der Entwicklung der neueren Typentheorie ganz gut anwenden. Die Macht der Gewohnheit einer Meinung ist an sich immer gross, besonders doch, wenn man selbst die Meinung zuerst ausgesprochen oder wenigstens zu ihrer Entstehung und weiteren Entwicklung wesentlich beigetragen hat.

145. Um die wichtige Frage über den Unterschied zwischen molecularer und atomistischer Verbindung so scharf wie möglich ins Auge zu fassen, habe ich mich veranlasst gefunden, einige Thatsachen aus der Geschichte der Wissenschaft in Erinnerung zu bringen. Dabei habe ich jede Verbindung als molecular aufgefasst, welche man durch einfache Zusammenlagerung entstanden denkt, und über deren wirkliche Constitution nach der Vereinigung der Bestandtheile man nichts aussagt. Ich habe auch dem zu Folge in obiger Darstellung keine wesentliche Verschiedenheit zwischen den molecularen Formeln von Berzelius und Kekulé angenommen. Doch gebe ich allerdings zu, dass ich dadurch, streng genommen, Kekulé's Theorie wirklich Unrecht gethan und den von ihm eingeführten Begriff der molecularen Verbindungsart in ein schiefes Licht gestellt habe. Die molecularen Formeln CaO,SO^3 von Berzelius und NH^3,HCl von Kekulé sind allerdings an und für sich kaum zu unterscheiden, aber wollen wir mit den Verfassern diese Formeln etwas näher erörtern, so stossen wir sogleich auf ganz bedeutende Verschiedenheiten. Berzelius setzte nämlich eine wirkliche Umlagerung der Atome voraus, musste aber wegen Unkenntniss der wahren Constitution bei der empirischen Formel stehen bleiben. Kekulé dagegen stellt eine Theorie der Metamorphosen auf, durch welche er bei den additionellen Verbindungen jede Möglichkeit einer Umlagerung der Atome ausschliesst. Es könnten also Berzelius Formeln als nur bis auf weiteres, diejenigen von Kekulé dagegen als ab-

solut molecular bezeichnet werden. Jener suchte vergebens nach dem rationellen Ausdruck, dieser will von vornherein von solch einem nichts wissen.

Ich muss übrigens gestehen, dass ich Kekulé nie recht verstanden habe, wenn er sagt: „wenn zwei Molecule auf einander einwirken, so ziehen sie sich zunächst vermöge der Affinität an und lagern sich an einander" u.s.w. (Lehrb. I, 142). Was mit der Theorie bezweckt wird, ist freilich ausser Zweifel gestellt, nämlich theils das Gewinnen von „einer für alle Fälle von Metamorphosen anwendbaren Vorstellung", theils das Vorbeugen „der offenbar irrigen Ansicht, als existirten die Atome und Radicale während des Austausches, während sie gewissermaassen unterwegs sind, in freiem Zustande". Ich sehe aber nicht die grossen Vortheile ein, die dadurch gewonnen werden sollen. Wir können sämmtliche Metamorphosen aus einem Gesichtspunkte betrachten, aber sie bleiben doch verschieden, weil sie an und für sich verschieden sind. Wir können unsere Furcht vor freien Radicalen so weit treiben, dass wir zwei Körper mit einander den Platz tauschen lassen, ohne zuzugeben, dass während des Tausches die Plätze momentan leer sind, aber wir suchen vielleicht vergebens in dieser Weise die Kategorieen der Zeit und des Raumes aufzuheben. Wir können mit Kekulé die chemische Affinität so gering schätzen, dass wir sämmtlichen materiellen Körpern, also auch den fertigen Moleculen, ohne Unterschied dasselbe Verbindungsstreben zuerkennen und dem zu Folge bei den chemischen Metamorphosen überhaupt nur zwei verschiedene Stadien dieser allgemeinen Molecularaffinität unterscheiden, nämlich die blosse Aneinanderfügung der Molecule vermöge der Affinität (die additionellen Verbindungen) und die nachher folgende Theilung nach anderer Richtung (der doppelte Austausch), aber eine ganze Reihe von Reactionen lassen sich weder dem einen noch dem anderen dieser zwei Stadien anrechnen und müssen also ganz unberücksichtigt bleiben. Die Verbindung $NH^3 + HCl$ ist additionell und reicht nicht über das erste Affinitätsstadium, sie ist also nach Kekulé's Theorie vollkommen normal, ebensowohl wie die Verbindung: $2(K.O.H) + Cu.O^2.SO^2$ (Kalihydrat + Kupfervitriol), welche im zweiten Stadium in $Cu.O^2.H^2$ und $K^2.O^2.SO^2$ getheilt wird; aber z. B. die Verbindungen: $CaO + SO^3$ und $H^2O + C^4H^4O^3$, aus welchem ohne Theilung und bei blosser Umlagerung: $Ca.O^2.SO^2$ und $H^2.O^2.C^4H^4O^2$ entstehen, bleiben ganz unerörtert. Wollte man die Theorie consequent durchführen, so müsste man auch hier bei dem Verbindungsstadium vermöge der Molecularaffinität stehen bleiben, also zu Berzelius Formeln: CaO,SO^3 und $H^2O,C^4H^4O^3$ zurückkehren.

146. Wir haben es als die Aufgabe der neueren Wissenschaft betrachtet, das Bereich der molecularen Verbindungsart zu beschränken. Für die Verbindungen mit Krystallwasser, für ähnlich zusammengesetzte Körper und für viele andere Verbindungen fehlt uns noch die Möglichkeit einer atomistischen Erklärung. Wir erwarten diese Erklärung von der Zukunft, während Kekulé ein

für alle Mal eine bestimmte Grenze für die atomistische Verbindungsart festsetzt, über welche sie nicht hinaus darf, und sogar in chemisch sehr entschieden ausgeprägten Verbindungen, welche einem gewissen äusseren Merkmale nicht anpassen wollen, nichts als moleculare, keinem Gesetze gehorchende Zusammenlagerungen gesättigter Verbindungen findet.

147. Die atomistischen Verbindungen sind nach Kekulé „die einzigen, welche im Dampfzustande bestehen können", und dass sie es sind, bildet „den ernsteren Grund, welcher Kekulé seiner ersten Auffassungsweise (in Bezug auf den unveränderlichen Atomwerth) hat treu bleiben lassen".

Dass dieses Unterscheidungsmerkmal zwischen molecularen und atomistischen Verbindungen zu Inconsequenzen und Widersprüchen führen muss, ist aus den früher angeführten Beispielen hinreichend einleuchtend (SO^2Cl^2, PCl^3O, $CH^3.O.NO^2$). Die Zersetzung durch Hitze kann an sich keinen Ausschlag geben; die Hydrate, die Carbonate werden bekanntlich mit wenigen Ausnahmen durch Glühhitze zersetzt in Anhydride und Wasser oder Kohlensäure, d. h. in die Molecule, z. B. CaO und H^2O, welche darin angenommen werden können, aber dieser Zersetzung ungeachtet nicht angenommen werden. Ebensowenig kann aber die Zersetzung des Ammoniumoxydhydrates in NH^3 und H^2O gegen die atomistische Formel $NH^4.O.H$ zeugen. Wir finden uns also auf die verhältnissmässig wenigen Fälle beschränkt, wo allerdings bei Einwirkung von Hitze Dämpfe gebildet werden, aber nicht dem allgemeinen Maasse der Volume, d. h. dem Wassermolecule entsprechend, also wo die entstehenden Gase vier statt zwei Volume geben.

Es ist über diesen Gegenstand so viel geschrieben, dass ich mich hier in grösster Kürze fassen kann.

148. Entweder zersetzen sich Chlorammonium, Phosphorsuperchlorid, Schwefelsäurehydrat, oder sie geben wirklich als selbständige Molecule 4 Vol. Dampf.

Bei jener Annahme gilt natürlicherweise für das Chlorammonium dasselbe, was so eben in Bezug auf das entsprechende Oxydhydrat gesagt wurde. Die Zersetzung beweist für die moleculare oder nicht-moleculare Zusammensetzung gar nichts.

Tritt dagegen keine wirkliche Zersetzung ein, was allerdings aus den bekannten Versuchen von Deville zu folgen scheint, so

muss man als eine bewiesene Thatsache erkennen, dass es, obgleich allerdings nur ausnahmsweise, Körper giebt, die dem Gesetze der Zweivolumigkeit nicht gehorchen. Wie man früher, so lange man nach dem Aequivalentvolum, Sauerstoff als Einheit gesetzt, rechnete, zwischen ein-, zwei-, vier- und achtvolumigen Gasen unterscheiden musste, so müssen wir dann noch jetzt wenigstens die Existenz von zwei besonderen Körperklassen, den zwei- und den vier-volumigen, zugeben.

Im Streben nach Einfachheit kann man auch hier zu weit gegangen sein. Weil die grosse Mehrzahl der Verbindungen, welche eine derartige Bestimmung zulassen, zwei Volume Dampf geben, kann daraus nicht ohne weiteres gefolgert werden, dass jedes andere Verhältniss unmöglich sei. Auch das Gesetz der Volume ist uns durch die Erfahrung gegeben; ob ihm das Prädicat der ausnahmslosen Allgemeingültigkeit zukomme oder nicht, kann uns auch die Erfahrung allein lehren.

149. Das besondere Argumentum „ad absurdum“, durch welches Kekulé über die Annahme einer höheren Atomigkeit, als der den Typen entsprechenden, ein für allemal den Stab brechen will, ist von meinem Standpunkte aus leicht widerlegt.

Ich gebe die Folgerichtigkeit der Annahme, dass das Jod dreiatomig wirkt, sehr gern zu. Wer aber dieser Annahme zu Folge „nur die Formel PJ^3 zu betrachten braucht, um sich zu überzeugen, dass der Phosphor neunatomig ist“, der hält beim Zugeben der veränderlichen Atomigkeit (1 und 3) nichtsdestoweniger und zu gleicher Zeit die Atomigkeit als unveränderlich (jetzt 3) fest, was mir allerdings wenig folgerichtig erscheinen muss.

150. Ich habe versucht, die Theorie von Kekulé über die Atomigkeit der Elemente einer eingehenden und vollständigen Prüfung zu unterwerfen. Beim Vergleich mit einer Ansicht, welche der meinigen schroff entgegensteht, ist mir Gelegenheit gegeben worden, meine eigene Auffassung des wichtigen Gegenstandes darzulegen. Andererseits habe ich die Ansichten eines hervorragenden Chemikers in Fragen, zu deren Entwicklung er selbst sehr viel beigetragen hat, zu hoch geachtet, um sie mit einigen oberflächlichen Bemerkungen abfertigen zu wollen.

151. Es ist ein in Bezug auf die Atomigkeit der Elemente sehr wichtiger Gegenstand, nämlich die Frage von der **Bedeutung des Sauerstoffs in mehratomigen Verbindungen**, bis jetzt

unberührt geblieben. Bei Betrachtung der Ansichten, welche von anderen Vertretern der jetzigen Typentheorie über die Atomigkeit ausgesprochen sind, wird mir Gelegenheit geboten, auch über diesen Gegenstand meine Auffassung zu begründen.

152. Richten wir also zunächst unsere Aufmerksamkeit auf die zum Theil ganz eigenthümlich modificirten Typentheorieen, welche A. W. Hofmann in seiner „Einleitung in die moderne Chemie" (2. Aufl. Braunschweig 1866) und Odling in seinem „Handbuche der Chemie" (Deutsch von Oppenheim, Erlangen 1865) entwickelt haben.

Beider Auffassung scheint der von Kekulé nahe zu kommen. Beide Chemiker scheinen die Verbindungsphänomene streng typisch aufzufassen, d. h. sie tragen dem Begriffe der Atomigkeit nur in so weit Rechnung, als es die vier Typen und andererseits das Gesetz der Zweivolumigkeit ohne weiteres zulassen. Wird hierdurch eine Uebereinstimmung mit Kekulé, der von denselben Vordersätzen ausging, herbeigeführt, so gestaltet sich die Anwendung der theoretisch gegebenen Sätze doch bei Hofmann und Odling verschieden von Kekulé. Zwar werden also die Typen als in ihrem Bereiche maassgebend aufgestellt, aber dennoch wird eine absolute Atomigkeit gar nicht angenommen, daher auch viele bei Kekulé scharf ins Auge fallende Widersprüche und Inconsequenzen kaum bemerkbar werden. Kurz, die Atomigkeit wird überhaupt mit sehr leichter Hand berührt und anscheinend nicht, wie ich es meinestheils, darin wenigstens mit Kekulé übereinstimmend, gethan habe, als eine besonders wichtige Grundeigenschaft der Materie angesehen, aus welcher sich die Zusammensetzung der Verbindungen ein für allemal erklären muss. Die nicht im engeren Sinne des Wortes rein typischen Verbindungen werden also nicht erklärt, sondern als unmittelbare Ergebnisse der Erfahrung aufgefasst, auf ganz dieselbe Weise, wie seiner Zeit Berzelius sämmtliche Verbindungsphänomene auffasste, also molecular in dem früher gebrauchten Sinne des Wortes und in keiner Weise atomistisch. Factisch also dieselben Resultate, welche Kekulé auf mehr raisonnirendem Wege erlangt.

153. Für die Richtigkeit dieser Beurtheilung möchten die folgenden Auszüge aus Hofmann's „Einleitung" zeugen.

Nachdem eine sehr eingehende Erörterung der typischen Wasserstoffverbindungen, besonders ihrer volumetrischen Gesetzmässigkeit gegeben ist,

wird weiter über die „atombindende Kraft" der Elemente, die „Atomigkeit" oder, wie als besserer Ausdruck vorgeschlagen wird, die „Werthigkeit oder Quantivalenz" gesprochen und somit auch zwischen den 1-, 2-, 3- und 4-werthigen Elementen unterschieden. Es werden als Beispiele von Verbindungen der Elemente „in Verhältnissen, welche der Werthigkeit ihrer Atome nicht entsprechen", die verschiedenen Oxyde des Stickstoffs angeführt. „Ein Blick auf die Symbole dieser Verbindungen, mit den zugehörigen Werthigkeitscoëfficienten behaftet $\overset{'''}{N}{}^2\overset{''}{O}$, $\overset{''''}{N}\overset{''}{O}$, $\overset{'''}{N}{}^2\overset{''}{O}{}^3$, $\overset{''''}{N}\overset{''}{O}{}^2$, $\overset{'''}{N}{}^2\overset{''}{O}{}^5$, zeigt uns, dass unter den fünfen nur eine Einzige ist, welche den Werthigkeiten der zusammentretenden Elementaratome entspricht. Solche Verbindungen, wie hier die salpetrige Säure, „in welcher sich die Atombindekräfte der Stickstoffatome und die Atombindekräfte der Sauerstoffatome gegenseitig ausgeglichen haben", werden als **gesättigte Verbindungen**, dagegen die sämmtlichen übrigen, worin eine solche Ausgleichung nicht stattgefunden hat, als **ungesättigte Verbindungen** unterschieden (S. 198).

„Man wird so (der gegebenen Werthigkeit ungeachtet) zu der höchst wichtigen Schlussfolgerung geführt, dass sich die Elemente in mehreren Verhältnissen zu wahren chemischen Verbindungen vereinigen können" (S. 126). — Beiläufig gesagt, wird gelegentlich der Stickstoffverbindungen ein Versuch gemacht, die Rechtmässigkeit der natürlichen Erwartung zu beweisen, dass „sich die gesättigte Verbindung mit Vorliebe bilde und dass sie, einmal gebildet, die grösste Stabilität zeigen werde", ferner „dass in den ungesättigten Verbindungen das Bestreben zu finden sei, in die gesättigte Verbindung überzugehen" (S. 199). Es wird dafür die grosse Anziehung, welche das Stickstoffoxyd für Sauerstoff zeigt, angeführt. „An dem Stickstoffoxydul beobachten wir aber nicht die geringste Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff in salpetrige Säure überzugehen. Es kommen hier also weitere Bedingungen in Betracht, denen wir bis jetzt nicht Rechnung tragen konnten" (S. 200).

Nachdem hiermit die s. g. **binären Verbindungen** erörtert worden sind, geht der Verfasser zur Betrachtung der Verbindungen höherer Ordnung, der **ternären** (von drei Elementen), **quaternären** u. s. w. über.

Mit der Bemerkung, „dass die Bildung dieser Verbindungen höherer Ordnung unter dem Einflusse derselben Kräfte und derselben Gesetze stattfinde, wie die der binären Verbindungen, unter Beibehaltung der den Elementaratomen eigenthümlichen Atombindekraft" (S. 232), wird durch Beispiele gezeigt, „dass sich ein binäres Molecul in ein ternäres verwandeln kann; entweder durch Aufnahme von einem Atom oder mehreren Atomen eines dritten Elementes, welche an die Stelle einer entsprechenden Anzahl ausscheidender Atome treten, also durch Substitution ohne Veränderung der ursprünglichen Summe der Atombindekräfte (z. B. CH^2Cl^2 aus CH^4, NaHO aus H^2O, Na^3N aus H^3N)", oder durch Vereinigung mit einem zweiten binären Molecule, wie bei der Bildung des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks (S. 246).

„Es giebt indessen ausser den beiden genannten noch einen anderen Weg, auf welchem ein binäres Molecul in ein ternäres übergehen

kann, nämlich durch einfache Anlagerung eines oder mehrerer Atome eines dritten Elementes an ein Molecul, ohne dass letzteres eines seiner eigenen Atome verlöre. Sauerstoffatome werden auf diese Weise von allen unseren typischen Wasserstoffverbindungen aufgenommen." (S. 247.)

154. Was nun erstens die s. g. binären Verbindungen betrifft, welchen sich ihre durch Substitution entstehenden Derivate unterordnen, so werden allerdings die vielen Ausnahmen von dem durch die typische Werthigkeit bestimmten Sättigungsgesetze durch den zu Anfang gegebenen Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen bei weitem nicht so auffallend, als wenn Kekulé über Atome spricht, die sich bei unveränderlicher Atomigkeit „ganz oder theilweise" sättigen. Bei näherer Betrachtung muss doch die Verschiedenheit in der Auffassung wenigstens sehr geringfügig erscheinen.

Es folgt von selbst, dass die Verbindungen höherer Ordnung, welche, wie das Chlorammonium, „sich durch Anlagerung von Molecul an Molecul aus den binären entwickeln" (S. 257), ganz mit den molecularen Verbindungen Kekulé's zusammenfallen. In denjenigen Verbindungen, die sich „durch das einfache Anlegen von Atomen an bereits fertige binäre Molecule" bilden, begegnen wir wiederum einer Art von übersättigten Verbindungen und zwar den für die vorliegenden Fragen besonders wichtigen. Es sind die, welche wir bis jetzt nicht näher betrachtet haben, weil zu ihnen die Mehrzahl der Sauerstoffverbindungen gehört.

155. Wenn man in Bezug auf die Theorie von Odling nur berücksichtigen wollte, was im Lehrbuche (S. 7 und 8) über die Atomigkeit im Allgemeinen gesagt wird, so würde man seine Ansichten kaum mit denjenigen von Hofmann und noch weniger mit denen von Kekulé zusammenstellen können. Es wird nämlich zwischen Atomicität und Aequivalenz oder Substitutionswerth gar kein Unterschied gemacht. „Die Idee der Aequivalenz ist aus der Betrachtung der Substitutionserscheinungen entsprungen und bezieht sich nur auf die besonderen Functionen und Beziehungen der vergleichbaren Atome. Wenn daher ein Element verschiedene Functionen hat, so hat es auch verschiedene Aequivalente" u. s. w. Es reimt sich aber diese Definition der Atomigkeit sehr wenig mit der im specielleren Theile des Lehrbuches beinahe überall befolgten Auffassung der einzelnen Verbindungen. Man könnte versucht sein anzunehmen, dass diese nähere Bestimmung des Begriffes ganz der deutschen Bearbeitung angehöre (leider habe ich nicht Gelegenheit gehabt, das englische Original zu sehen) und wahrscheinlich nur als eine Anleihe aus den Vorlesungen von Wurtz zu betrachten sei (Vgl. Vorrede zur deutschen Ausgabe S. VII). So wird allerdings (S. 42) beim

„Classificiren der Metalle und Pseudometalle nach den Beziehungen ihrer Aequivalente zu dem des Wasserstoffs“ bemerkt, dass „Arsen und Antimon ausser drei auch noch fünf Atome Wasserstoff vertreten: $\overset{V}{Sb}.Cl^5$“, und beim Einleiten des vierten Kapitels (S. 216) über „Elemente, deren Atom sich mit drei Atomen oder Volumen Wasserstoff oder seines Stellvertreters Chlor verbindet“ (N, P, As, Sb, Bi) der ziemlich widersprechende Zusatz beigefügt: „Das Atom jedes dieser Elemente ist gewöhnlich mit drei Atomen der Halogene oder des Wasserstoffs aequivalent.“ Grösser ist aber, meines Wissens, kaum der Gewinn geworden durch die ganz anderes versprechende Definition der Atomigkeit. Die bekannte Erklärung der Sechsatomigkeit des Al^2, Fe^2 u. s. w., welche S. 43 als wahrscheinlich richtig mitgetheilt wird, fällt noch in das Bereich der vier Typen. Ueber W, Mo u. s. w. kenne ich die Ansichten des Verfassers noch nicht. Bei der Einzelbeschreibung der Elemente der Stickstoffgruppe wird von mehr als Dreiatomigkeit nie gesprochen. Zur Erklärung des PCl^5 wird die Annahme des Zersetztwerdens durch Hitze in Anspruch genommen. Wenn es S. 237 über das Ammoniak heisst: „Ammoniak hat die Eigenschaft sich direct mit Säuren zu vereinigen“, so wird dadurch weder mehr noch weniger gesagt, als wenn Kekulé über „die typische Eigenschaft“ (!) des Ammoniaks sich mit Säuren zu vereinigen redet. Die Formel NH^4Cl [„welche wir, ohne eine Kenntniss der inneren Anordnung der Molecule der Ammoniaksalze zu beanspruchen, der bequemen Vergleichung wegen mit den Salzen der Alkaloide gewöhnlich benutzen, während es übrigens gleichgültig ist, welcher Nomenclatur man sich bedienen will“ (S. 237)] passt allerdings hier ebenso wenig, wie sie der Theorie von Kekulé anstehen kann. Die Anhydride der Säuren N^2O^5, SO^3 u. s. w. findet man hinreichend erklärt, indem man sie als Zersetzungsproducte der Säuren durch directen oder indirecten Wasserverlust betrachtet, und die Säuren endlich *entstehen durch Oxydation der typischen Wasserstoffverbindungen*.

Es ist diese Erklärung der Entstehung der gewöhnlichen Säuren, z. B. $HClO$, $HClO^2$, $HClO^3$, $HClO^4$ aus HCl und einem bis vier Atomen Sauerstoff; H^3PO, H^3PO^2, H^3PO^4 aus H^3P u. s. w., welche die theoretische Auffassung von Hofmann und Odling besonders auszeichnet. Es liegt auch darin die eigentliche Ursache, warum ich keinen wesentlichen Unterschied zwischen den Ansichten dieser beiden Chemiker habe finden können.

156. Ich verkenne nicht die Originalität dieser Auffassungsweise, noch die Uebersichtlichkeit, die in gewisser Hinsicht dadurch gewonnen werden kann. Wäre aber ihre praktische Nutzbarkeit noch zehnfach grösser, so könnte ich doch ihre Rechtmässigkeit nicht anerkennen, weil ich sie mit einer jeden streng consequenten chemischen Theorie, mag sie von jüngerer oder älterer Zeit herrühren, ganz unverträglich finde.

Es wäre die Ueberchlorsäure nichts als oxydirter Chlorwasserstoff, die Phosphorsäure nur ein Oxydationsproduct des Phosphorwasserstoffs; jene nur eine moleculare Zusammenlagerung von HCl und O^4, diese nur ein Product eines ähnlichen Zusammenwerfens von H^3P und O^4. Atome in zufälliger Zahl an Molecule gelagert, also nicht einmal rein moleculare Verbindungen, für welche doch etwas Maassgebendes übrig bleiben könnte.

Wenn man mit Berzelius eine jede Verbindung molecular auffasste, und die Schwefelsäure H^2O, SO^3 schrieb, so war nichts natürlicher als die, dieser Auffassung gemäss, vorausgesetzte Zusammenlagerung von einem Atome S mit drei Atomen Sauerstoff, wie auch andererseits die Zusammenlagerung von der somit entstehenden Schwefelsäure mit der entsprechenden Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs. Eine Verbindung dagegen von Schwefelwasserstoff H^2S mit vier Atomen Sauerstoff musste man ganz unnatürlich finden. Für die in unseren Tagen sich mehr und mehr ausbildende rein atomistische Auffassung sind derartige Oxydationsproducte von s. g. gesättigten Verbindungen ganz unverständlich.

157. Dass man in einzelnen Fällen aus den normalen Wasserstoffverbindungen durch directe Addition Säuren erhalten hat, wie z. B. unterchlorige Säure aus Chlorwasserstoff, phosphorige Säure aus Phosphorwasserstoff (Odling), scheint mir für die Richtigkeit dieser Auffassungsweise sehr wenig zu beweisen, wie überhaupt die Vereinigung durch Addition an sich für die blosse Anlagerung der Körper gar nichts beweist. Fände hier nur eine Anlagerung statt, so ist schwer zu begreifen, warum nur HCl zu $HCl.O$ und nicht ebensowohl KCl zu $KCl.O$ oxydirt wird. Die atomistische Betrachtungsweise, welche eine Umlagerung der Atome voraussetzt, erklärt das verschiedene Verhalten ungezwungen aus der verschiedenen Natur des Kaliums und des Wasserstoffs.*)

158. Es können die Säuren in den Fällen aus den Wasserstoffverbindungen durch directe Addition von Sauerstoff entstanden

*) Wenn sich $HCl + O$ zu $H.O.Cl$ und $KCl + O$ zu $K.O.Cl$ umsetzen, so muss sich in beiden Fällen das positive Radical vom Chlor losreissen. Es folgt von selbst, dass beim Kalium eine solche Losreissung schwieriger vor sich geht. Die blosse Anlagerung von O müsste dagegen beim KCl leichter eintreten, weil das Kalisalz der unterchlorigen Säure, einmal gebildet, sich beständiger zeigt als die Wasserstoffverbindung.

gedacht worden, wo dem säurebildenden Elemente eine unter Umständen höhere Sättigungscapacität zukommt. Die Säuren des Phosphors erklären sich, wie wir gesehen haben, bis auf das Anhydrid der phosphorigen Säure aus der Fünfatomigkeit des Elementes *):

$$\overset{v}{P}{}^2O^5;\ H^3.O^3.\overset{v}{P}O;\ H^4.O^4.\overset{v}{P}{}^2O^3;\ H.O.\overset{v}{P}O^2;\ H^2O^2.\overset{v}{P}HO;\ H.O.\overset{v}{P}H^2O.$$

Die beiden zuletzt angeführten Säuren und die gewöhnliche Phosphorsäure lassen sich nun auch als Anlagerungen von Sauerstoff zum Phosphorwasserstoff betrachten:

$$H^3P.O^2;\ H^3P.O^3;\ H^3P.O^4.$$

Es lässt sich ferner die Metaphosphorsäure auffassen als ein Rest von der normalen oder s. g. Orthophosphorsäure: $H^3PO^4 - H^2O = HPO^3$, und ebenso das Anhydrid als ein Rest von dieser: $2HPO^3 - H^2O = P^2O^5$. Wenn aber das Anhydrid durch directe Verbrennung von Phosphor entsteht, also keineswegs als der Rückstand eines zerstörten Phosphorwasserstoffderivates betrachtet werden kann, so ist bei dieser Ansicht nicht einzusehen, warum die Verbindung eben die Zusammensetzung des Anhydrids erhält. — Will man andererseits eine Ursache für die verschiedene Basicität der drei unmittelbaren Phosphorwasserstoffderivate auffinden, so lässt sich keine andere entdecken, als dass „mit dem steigenden Sauerstoffgehalte, H^3PO, H^3PO^2, H^3PO^3, auch die Menge des gegen Metalle austauschbaren Wasserstoffs sich steigern müsse" (Odling, S. 97). Die Ursache dieses „Müssens" lässt sich nicht einsehen. Von Radicalen verschiedener Sättigungscapacität ist gar nicht die Rede.

---

*) Bei Annahme der Formeln von Wurtz für die phosphorige und unterphosphorige Säure sind auch diese Säuren am einfachsten dem fünfatomigen Elemente anzurechnen. Doch fehlt es auch nicht an Gründen für die näher liegende und der älteren Auffassung mehr entsprechende Annahme eines drei- und einatomigen Phosphors. Die Existenz des dreibasischen Phosphorigsäureäthers spricht sehr entschieden für die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{H.O}{H.O}\overset{'''}{P}.O.H.$ Das dritte Atom OH könnte dann wegen der besonderen electrochemischen Natur des Phosphoratoms dieselbe Rolle spielen, wie das alkoholische OH in der Glycolsäure. Die unterphosphorige Säure, als $H.O.\overset{'}{P} + H^2O$ aufgefasst, wäre durch die ungewöhnliche Festigkeit, mit welcher sie das Krystallwasser zurückhält, bemerkenswerth. Es ist übrigens für die vorliegende Frage gleichgültig, welche Ansicht die richtige sein mag; in jedem Falle ist die Zusammensetzung der Säuren aus der Sättigungscapacität des Elements zu erklären.

Die Phosphorverbindungen passen sich jedenfalls am besten dieser neuen Betrachtungsweise an, wie sie auch wohl dieselbe hervorgerufen haben mögen. Die Säuren des Stickstoffs müssen dagegen als anormal angesehen werden, und lassen sich nur auf beschwerlichen Umwegen aus dem Ammoniak herleiten. Man muss sich dann erstens die Entstehung der fehlenden Orthosäuren denken: $H^3N.O^3$, $H^3N.O^4$, um zweitens durch Subtrahiren von Wasser endlich zu den, nach jeder anderen Ansicht ganz normalen Säuren, der salpetrigen und Salpetersäure, $HN.O^2$ und $HN.O^3$, zu gelangen. Wenn man ferner die Jodsäure und die Ueberjodsäure aus dem Jodwasserstoff herleiten will, so muss man auf ganz entgegensetzte und bei weitem nicht so leicht zu umgehende Schwierigkeiten stossen.

159. Nur unter einer Bedingung lässt sich die Hofmann-Odling'sche Ansicht vertheidigen und sogar ziemlich consequent durchführen, wenn man nämlich ein für allemal zum Standpunkte der ersten Entwicklungsperiode der Gerhardt'schen Typentheorie zurückkehrt, d. h. zur rein unitären Schreibweise mit empirischen Formeln ohne jeden Anspruch die rationelle Constitution und die innere Lagerung der Atome auszudrücken. Es entspricht dieser Auffassung nur die, über die nähere Gruppirung der Atome gar nichts aussagende Formel H^3PO^4 (statt $H^3P.O^4$) der Phosphorsäure. Von typischen Radicalformeln kann bei consequenter Anwendung dieser Ansichten gar keine Rede sein. Höchstens bei den Laurent'schen s. g. Diameronen (Lehrb. S. 20) kann die Anerkennung von Atomcomplexen, welche den Wasserstoff vertreten, nicht vermieden werden, weil z. B. der nahe Zusammenhang zwischen Benzoeäther, $C^7H^5(C^2H^5)O^2$, und seinem chemischen Typus, der Benzoesäure, $C^7H^6O^2$, nicht ganz unberücksichtigt bleiben soll. Bis zum Typus Wasser zurückgehen hiesse die Auflösung schon zu weit treiben. Die hier und da im Lehrbuche vorkommenden typischen Formeln müssen neben den empirischen ganz fremdartig erscheinen.*) Will man um jeden Preis die hübschen Reihen der s. g. heterologen Körper nicht ausser

*) Vgl. das „Vorwort zur Englischen Ausgabe", wo es heisst: „Dies Handbuch hat die Absicht .... zu beweisen, wie sehr die Anwendung unitarer (und typischer) Formeln die Verbreitung der chemischen Lehren erleichtert", und weiter: „Die Mehrzahl der Verbindungen sind als unitare Molecule durch unitare Formeln ausgedrückt worden, und nicht durch additive oder solche Formeln, welche gewöhnlich rationell genannt werden."

Acht lassen und somit die Zusammensetzung der Phosphorsäure aus der Zusammensetzung des sich Schritt für Schritt oxydirenden dreiatomigen Phosphorwasserstoffs ($PH^3 + O^4$) hinreichend erklärt ansehen, so hat man auch nicht den entferntesten Anlass mehr den Atomcomplex PO auszusondern und als dreiatomiges Radical zu betrachten. Die Schwefelsäure als Schwefelwasserstoffderivat H^2SO^4 lässt sich ebensowenig mit der Annahme des Radicales SO^2 vereinigen.

Man ist typischerseits gewöhnlich den ganz entgegengesetzten Weg gegangen. Das Radical der Schwefelsäure wurde in gutem Glauben als gegeben angenommen und die Formel des Ganzen somit typisch construirt. Wie dieses Ganze entstanden, liess man meist unberücksichtigt. Erst wenn man dem Schwefelatome die Sechsatomigkeit zugesteht, erklären sich das Sulfuryl, die Säure, das Anhydrid, kurz alles was zu erklären ist, ganz von selbst.

160. Ich verkenne die Bedeutung der rein empirischen Auffassung mit ihrer s. g. unitaren Formelsprache nicht. Sie hat zum besseren Verständniss der volumetrischen Gesetze und zur näheren Begrenzung der chemischen Molecule mehrfach beigetragen. Es wundert uns nicht, dass Gerhardt, während er mit dieser rein mechanischen Begrenzung der als selbständige Körper auftretenden Verbindungen ausschliesslich beschäftigt war, gegen die Radicaltheorie in die Schranken trat.

„Avant de connaître les lois, qui regissent l'équilibre chimique des corps, nous ne pouvons rien préjuger sur leur constitution intime. Les spéculations, qu'on a faites à cet égard, n'ont eu pour effet que de jeter le trouble et la confusion dans la science, en la remplissant d'êtres fictifs, qui sont d'autant plus dangereux, que l'habitude de les voir figurer dans le langage scientifique finit par leur supposer une existence réelle. Un commençant qui entend parler, par exemple, du chlorure d'éthyle, du sulfate d'oxyde de méthyle, séra nécessairement porté à assimiler ces composés aux chlorures, aux sulfates de chimie minérale“ (Précis de Chim. organ. I, 9).

Derartige Aussprüche konnten vor 23 Jahren einige Berechtigung haben, aber sie passen nicht mehr in unsere Zeit, welcher die inzwischen gewonnenen Erfahrungen eine tiefere Einsicht in die Wirkungsart der chemischen Gesetze ermöglicht haben und deren mit glücklichem Erfolge gekrönte Versuche, die innere Constitution der materiellen Körper zu erklären, die Vorzüge der rationellen Auffassung zweifellos dargelegt haben. Schon Gerhardt selbst scheute sich nicht, die unitaren Formeln zu verlassen und die Typen zu Musterbildern der verschiedenen Verbindungsformen der Radicale

zu verändern. Wir haben diese „gefährlichen und den Anfänger irreleitenden Radicale" noch besser kennen gelernt. Wir wissen, dass sie nicht „fingirte Wesen" oder, um mit Odling zu reden (Lehrb. S. 17), dass sie „doch nicht rein imaginär" sind. Wir erklären ihr Vermögen, als selbständige Bausteine ins Gebäude der chemischen Molecule einzutreten, als natürliche Folge der inneren Natur der Atome selbst und haben endlich die Möglichkeit eingesehen die chemischen Verbindungsphänomene atomistisch aufzufassen. Wir sind nicht nur berechtigt, sondern durch die Entwicklung der Wissenschaft gezwungen, aus dem Bereiche der rein äusserlichen Begrenzung der Molecule zur wirklichen Erklärung der inneren Zusammensetzungsart derselben überzugehen. Es hiesse einen Rückschritt thun, wenn man die empirischen Molecularformeln statt der in Radicale aufgelösten rationellen Formeln wieder einführen wollte, da die rationellen Formeln nicht nur die innere Vertheilung der Bestandtheile erklären, sondern alles ohne Ausnahme, was jene anzugeben beanspruchen, ebenso klar und vollständig angeben. Es wäre ein Rückschritt, wenn man, um einige arithmetische Reihen schärfer hervorzuheben, Anlass fände die atomistische Auffassung auf ein Minimum zu beschränken, und ein blosses „Anlegen von Atomen an bereits fertige Molecule" auch in solchen Fällen sehen wollte, wo sich der scheinbare Anlegungsprocess aus der Natur der mehratomigen Elemente leicht erklären lässt.

Man wird an das regellose Formelspiel der Kerntheorie erinnert, wenn Odling, als Beispiele von heterologen Reihen, neben den anorganischen Sauerstoffderivaten der typischen Wasserstoffverbindungen (HCl, H^2S), das Methylen CH^2 mit Ameisensäure CH^2O^2 und Kohlensäure CH^2O^3, das Aethylen C^2H^4 mit Aldehyd C^2H^4O und Essigsäure $C^2H^4O^2$ zusammenstellt, oder wenn Hofmann bei consequenter Durchführung seiner Theorie der oxydirten Typen endlich im Methylalkohol CH^4O das einzige Oxyd des Kohlenwasserstofftypus CH^4 ausfindig macht.

Nach Erwähnung dieses Körpers schliesst Hofmann seine Einleitung in die moderne Chemie mit folgenden Worten (S. 249): „Durch den Methylalkohol, wie durch ein weit geöffnetes Thor dringen wir in eine neue Provinz ein, die reichste und schönste des Gebietes, durch welches uns unser Weg später führen wird."

Das weite Feld der organischen Chemie kann allerdings auf vielerlei Weise dem Anfänger in der Wissenschaft geöffnet werden. Doch möchte der von diesem Thore aus sich öffnende Weg den Wanderer nicht weit führen, wenn ihm kein anderer Wegweiser zu Gebote steht, als der Methylalkohol — als Oxyd des Kohlenwasserstofftypus betrachtet.

Da der Methylalkohol als ein solches Oxyd aufgefasst keinen wirklichen Einblick in die Verbindungsgesetze des Kohlenstoffs gestattet, so können wir aus diesem Beispiele den endlichen Schluss ziehen, dass die ganze Annahme der oxydirten Typen nichts als eine gelegentlich gewählte Ausdrucksweise ist, um gewisse augenfällige Regelmässigkeiten hervorzuheben, keineswegs aber eine bestimmte theoretische Anschauungsweise, um die chemischen Verbindungsphänomene zu erklären.

161. Die typischen Auffassungsformen, mit welchen wir uns bis jetzt beschäftigt haben, sind alle mehr oder weniger durch das einseitige Festhalten der unveränderlichen Atomigkeit charakterisirt. Richten wir jetzt unsere Aufmerksamkeit auf die ausgebildetere Form der Typentheorie, welche Wurtz in seinen einflussreichen theoretischen Arbeiten, im „Cours de Philosophie chimique“ (Paris, 1864—66), und in den „Leçons sur quelques points de Philosophie chimique“ (Paris 1864), dargelegt hat. Indem ich diese theoretischen Ansichten im Allgemeinen als bekannt voraussetze, gehe ich ohne weiteres zu der von ihm gegebenen Definition des Begriffes der Atomigkeit über:

„Je définirai l'atomicité, considerée dans les éléments, l'équivalence des atomes; c'est à dire leur valeur de combination ou de substitution. Cette valeur peut changer pour un seul et même élement, suivant les combinaisons où il est engagé“ (Leçons S. 154).

„Jai cru convenable d'appliquer le mot atomicité à l'idée la plus large, idée aussi ancienne que la theorie atomique, savoir cette capacité de combinaison variable d'un corps pour un autre, qui va s'épuisant par dégrés, comme nous le montre la loi de Dalton. L'atomicité absolue ou maximum, que quelques personnes nomment atomicité, apparait alors comme un cas particulier de la puissance de combinaison que les corps exercent; elle en est la manifestation complête“ (l. c. in der Note).

Die Definition des Begriffes ist also ganz so gegeben, wie man sie bei rein electrochemischer Auffassung ebenfalls ohne alles Bedenken aufstellen muss. Es hat ja Wurtz selbst ausgesprochen,

dass der Begriff ebenso alt sei wie die Atomtheorie selbst, dass die Atomigkeit nur einen veränderten Ausdruck des Dalton'schen Gesetzes der multiplen Proportionen ausmache. Die Typenlehre ist also hier in so weit mit der electrochemischen zusammengefallen.

162. Wir begegneten bei unseren früheren Betrachtungen im deutschen Lehrbuche von Odling fast ganz derselben Definition des Begriffes, fanden aber gleich, dass sie sich bei der practischen Anwendung sehr wenig fruchtbar gezeigt hatte. Auch bei Wurtz, obgleich in viel geringerem Grade als bei Odling und Hofmann, lässt sich der beschränkende Einfluss der specifisch typischen Betrachtungsweise nicht verkennen.

Wie Hofmann und Odling bei den Verbindungen des Sauerstoffs auf dem Standpunkte der rein molecularen Auffassung stehen bleiben wollen, so sehen wir wiederum, wie eben in Bezug auf dieses vor allem wichtige Element die typische Auffassung sich geltend macht, um zwischen der Theorie der Atomigkeit von Wurtz und den in Bezug auf die Sättigung von selbst gegebenen Ansichten der electrochemischen Schule fast den einzigen noch rückständigen Unterschied zu veranlassen und damit auch die allgemeine Tragweite seines Atomicitätsbegriffes bedeutend zu beschränken. Allerdings wird der Definition des Begriffes nicht widersprochen, wie der leitende Gedanke beim Aufführen des Wurtz'schen Lehrgebäudes überall mit der strengsten Consequenz durchgeführt ist, die Sauerstoffverbindungen werden allerdings wirklich atomistisch aufgefasst, aber so, dass eben diese so ungemein wichtigen Verbindungen ganz und gar bedeutungslos werden in Bezug auf die Feststellung des Atomwerthes der verschiedenen Elemente. Auch von Wurtz werden, wie zuerst von Kekulé, die Sauerstoffverbindungen aufgefasst, als lägen sie in gewisser Hinsicht ganz ausser dem Bereiche der allgemeinen atomistischen Gesetze, und wären somit auch dem keiner Regel gehorchenden Zufall anheimgefallen.

163. Um also schliesslich die atomistische Bedeutung des Sauerstoffs in nähere Betrachtung zu ziehen, muss ich die von Wurtz gegebene specielle Erörterung dieser wichtigen Frage wörtlich citiren. Wir lesen über „Mesure de l'atomicité (Leçons S. 155):

„Rien n'est plus simple que d'apprécier l'atomicité d'un élément, lorsqu'il est engagé dans une combinaison avec un autre élément reconnu mono-

atomique, tel que l'hydrogène ou le chlore. L'atomicité de cet élément, dans un composé donné, est exprimé par la somme des éléments monoatomiques qui sont combinés avec lui. Il est évident d'ailleurs que les groupes composés, qui équivalent à un élément monoatomique, peuvent donner de même la mesure de l'atomicité. Il en est ainsi des radicaux alcooliques, éthyle (Et), méthyle (Me), qui nous ont servi précédemment à fixer l'atomicité de l'étain et de l'arsenic.

De même, la mesure de l'atomicité est exempte de difficultés lorsqu'il s'agit de la combinaison d'un corps simple avec un seul élément polyatomique. Dans l'oxyde de carbone, le carbone ne manifeste que 2 affinités, puisquil est uni à un seul atom d'oxygène diatomique. Nous exprimons cela en disant qu'il est diatomique dans l'oxyde de carbone. Mais lorsque plusieurs atomes d'oxygène Θ ou d'un autre élément polyatomique entrent en combinaison avec un autre corps simple, l'atomicité de ce dernier pourrait ne pas être exprimée par la somme des affinités qui résident dans les atomes d'oxygène. En effet, deux cas peuvent se présenter ici: Ou bien toutes les affinités de l'oxygène sont saturées par celles de l'autre élément, et il en est ainsi pour les acides carbonique, silicique, phosphorique, borique, stannique, etc.

$$\overset{IV}{C}\overset{II}{\Theta}{}^2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{V}{Ph}\\ \overset{V}{Ph}\end{matrix}\right\}\overset{II}{\Theta}{}^5$$

$$\overset{IV}{Si}\overset{II}{\Theta}{}^2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{III}{Bo}\\ \overset{III}{Bo}\end{matrix}\right\}\overset{II}{\Theta}{}^3$$

$$\overset{IV}{Sn}\overset{II}{\Theta}{}^2$$

„Ou bien les atomes d'oxygène se saturent partiellement entre eux, formant pour ainsi dire une chaîne aux extrémités de laquelle d'autres éléments viennent se souder. Dirons-nous que le chlore est heptatomique dans l'acide perchlorique anhydre,

$$\left.\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta^7$$

qu'il est tétratomique dans l'acide perchlorique hydraté?

$$\left.\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^4.$$

Nullement. Dans ces composés les atomes d'oxygène se soudent les uns aux autres, chacun d'eux perdant une affinité par son union avec chacun de ses voisins, de telle sorte que les derniers seuls conservent une affinité libre, qui est satisfaite soit par de l'hydrogène soit par du chlore.

$$\overset{I}{Cl}-\overset{II}{\Theta}-\overset{II}{\Theta}-\overset{II}{\Theta}-\overset{II}{\Theta}-\overset{II}{\Theta}-\overset{II}{\Theta}-\overset{II}{\Theta}-\overset{I}{Cl}$$

Acide perchlorique anhydre.

„Ces remarques s'appliquent aussi aux métaux: l'atomicité de ceux-ci n'est pas toujours mesurée par la somme des affinités qui résident dans les éléments polyatomiques combinés avec ces métaux. Ainsi, dans les peroxydes qui renferment deux atomes d'oxygène, les métaux ne doivent pas être considérés nécessairement comme tétratomiques: ils peuvent être diatomiques, car les deux atomes d'oxygène soudés ensemble ne laissent libres que deux affi-

nités qui sont satisfaites par le métal diatomique. On peut supposer que dans ces composés les atomes sont disposés symétriquement autour d'un centre.

L'instabilité même de ces peroxydes, la facilité avec laquelle ils perdent un atome d'oxygène, la manière dont ils se comportent avec l'acide chlorhydrique sont autant de traits caractéristiques qui les distinguent d'autres oxydes renfermant, comme eux, deux atomes d'oxygène, mais dans lesquels toutes les affinités de l'oxygène sont saturées par un métal tétratomique. A cet égard l'acide stannique appartient évidemment à un autre type que le peroxyde de manganèse, et ces différences sont parfaitement exprimées par les formules

$$(\overset{''}{Mn}\Theta)\Theta \text{ et } Sn\Theta^2$$

De même, nous ne dirons point que le manganèse est nécessairement hexatomique dans l'acide manganique

$$Mn\Theta^3,$$

que le fer est nécessairement tétratomique dans la pyrite

$$FeS^2.$$

Le fer peut être tétratomique dans la pyrite, mais cela n'est point certain; car le tétrachlorure

$$FeCl^4$$

correspondant à la pyrite n'est pas encore découvert, et la faculté que possède le fer de se combiner avec deux atomes de soufre ne donne pas la mesure certaine de la puissance de combinaison qu'il exerce dans la pyrite, puisque les deux atomes de soufre peuvent être soudés ensemble. Chacun d'eux perdant ainsi une unité de force chimique, on conçoit que le groupe

$$(\overset{''}{S}-\overset{''}{S})''$$

puisse saturer

$$Fe''$$

dans la pyrite, ou encore que la groupe

$$(\overset{''}{Fe}-\overset{''}{S})''$$

puisse se combiner avec S''.

Ces exemples, qu'il serait facile de multiplier, sont de nature à montrer que l'atomicité qu'un corps simple possède dans certains composés, n'est mesurée avec certitude que par le nombre des éléments ou groupes monoatomiques qui sont combinés avec un seul atome de ce corps simple." (S. 159.)

Es sind also nur die einatomigen Radicale (H, Cl, die Alkoholradicale u. s. f.) bei der Fixirung vom Atomwerthe eines Elementes maassgebend. Der Sauerstoff dagegen bleibt ohne alle Bedeutung, weil sich mehrere Atome des zweiatomigen Elementes, wie die Glieder einer Kette, an einander heften können.

Dieser Regel gemäss werden die Elemente ihrer Sättigungscapacität nach folgendermaassen bestimmt (Cours de phil. chim. S. 76; Leçons S. 168):

Unter den Metalloiden werden als einatomig angeführt: H, Fl. Cl, Br, J; als zwei- und vieratomig: O, S, Se, Te; als dreiatomig:

Bo; als vieratomig (beinahe ausschliesslich): C, Si; als drei- und fünfatomig die Metalloide der Stickstoffgruppe.

Von den eigentlichen Metallen werden einatomig: die Alkalimetalle, Ag und Tl; zwei-, vier- und sogar sechsatomig: die Calcium-, Magnesium-, Kupfer- und Eisengruppen; vorzüglich sechsatomig: Mo, W; ein- und dreiatomig: Au; zwei-, vier- bis sechsatomig: die Platinmetalle.

Es wird übrigens besonders bemerkt, dass unter den einatomigen Elementen J und Tl, welche, ein jedes in seiner Gruppe, das höchste Atomgewicht haben, sich von ihren Verwandten dadurch unterscheiden, dass sie eine gewisse Tendenz zur Dreiatomigkeit zeigen (z. B. JCl^3 und dessen Acetylderivate von Schützenberger).

164. Bei der so gegebenen Fixirung des Atomwerthes der verschiedenen Elemente lässt sich die Mehrzahl der von Alters her gebräuchlichen Formeln der chemischen Verbindungen zu wahren Ausdrücken der inneren Natur der Elemente erheben. Aber, um dieses Ziel vollständig zu erreichen, fehlt erstens die Anerkennung eines sechsatomigen Schwefels, zweitens die eines drei- und mehratomigen Chlors. Es sind also die seit der Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie so besonders wichtigen salzbildenden Elemente, die Haloide und Amphide, welche auf die vollständige Losreissung aus den Schranken der typischen Musterformeln immer noch warten.

Zwar ist seitens der Theorie von Wurtz schon ein wichtiger Anfang gemacht durch die Annahme der Vieratomigkeit des Schwefels und der Dreiatomigkeit des Jods. Wenn man die Sechsatomigkeit des Molybdäns und Mangans zugiebt, obgleich keine höhere einfache Chlorverbindung des Molybdäns als $MoCl^4$, und beim Mangan mit Sicherheit kaum die sechsatomigen Oxychloride bekannt sind, so ist nur ein sehr kurzer Schritt bis zum sechsatomigen Schwefel. Was für das Chrom die Verbindung CrO^2Cl^2 beweist, wird auch für den Schwefel durch die Verbindung SO^2Cl^2 bewiesen. Wo aber reine Sauerstoffverbindungen in Frage kommen, hat man, laut der früher angeführten Regel, für die Atomigkeit des Elementes gar keine Richtschnur.

Ist die Schwefelsäure eine Verbindung des zwei- oder sechsatomigen Schwefels, die Ueberchlorsäure eine Verbindung des ein- oder siebenatomigen Chlors?

165. Ehe ich zur specielleren Beantwortung dieser Frage übergehe, will ich einige allgemeine Bemerkungen über die chemische Rolle des Sauerstoffs vorausschicken.

Die Geschichte der Chemie ist gewissermaassen die Geschichte des Sauerstoffs, so innig ist die Entwicklung der Wissenschaft mit der Kenntniss dieses Elementes verknüpft. Seine Entdeckung fällt mit dem Anfange der wissenschaftlichen Chemie zusammen. „Die Chemie zu Lavoisier's Zeit war wesentlich eine Chemie des Sauerstoffs" (Kekulé's Lehrb. S. 59). Die grossartige Reihe von Untersuchungen, durch welche Berzelius der jungen Wissenschaft Festigkeit und systematischen Zusammenhang gab, bezweckte vor allem die nähere Kenntniss des Sauerstoffs und seiner Verbindungen. Es war dieses Element, um mit Berzelius selbst zu reden, „der Mittelpunkt, um welchen sich die ganze Chemie dreht" (Lehrb. von 1818; III, 99). Als man endlich die Typentheorie aufstellte und damit eine neue Aera der Wissenschaft beginnen wollte, hatte man eigentlich nichts als eine neue Theorie des Sauerstoffs hervorgebracht.

Es soll nun, nach der jetzigen Auffassung, eben dieses Element Verbindungen geben, welche über das Sättigungsvermögen des damit verbundenen Elementes gar keine bestimmte Folgerungen erlauben. Ziehen wir darüber die Erfahrung zu Rathe.

Berzelius bestimmte mit wenigen Ausnahmen die Atomgewichte der Elemente und die Atomconstitution ihrer Verbindungen aus der Zusammensetzung und dem gegenseitigen Verhältniss der Oxydationsgrade. Wir haben noch jetzt keinen Anlass gefunden, die von Berzelius aus seinen Versuchen gezogenen Folgerungen als unrichtig anzusehen.

Als Frankland durch seine Untersuchungen über die organischen Metallverbindungen das ganze Feld der Chemie der modernen atomistischen Auffassung öffnete, indem er seine bekannte Regel für das Sättigungsvermögen der Elemente aufstellte, waren es die anorganischen Sauerstoffverbindungen, welche er als ein für allemal maassgebend annahm. Man ist bis jetzt nicht genöthigt worden, die allgemeine Tragweite seiner Regel zu beschränken. Kolbe's Typen sind beinahe lauter Sauerstoffverbindungen, und doch sind seine Resultate, wo immer eine Vergleichung noch möglich ist, ganz mit denjenigen zusammengefallen, zu welchen ihrerseits die eigentliche Typentheorie, von den typischen Wasserstoffverbindungen

ausgehend, gelangt ist. Es wäre geradezu lächerlich, zwischen Kolbe's CO^2 und Kekulé's CH^4 einen wirklichen Unterschied annehmen zu wollen. Zum Versuche, die Essigsäure $CH^3.CO.O.H$ aus der Kohlensäure CO^2 abzuleiten, wurde Kolbe einerseits durch die auffallende Analogie mit der Methylarsensäure $(CH^3)^2.AsO.O.H$ (aus $AsO^2.O.H$), andererseits durch die Entdeckung der noch vollständiger entsprechenden Methylschwefelsäure $CH^3.SO^2.O.H$ geführt. Kohlensäure, Arsensäure und Schwefelsäure als Grundformen der verschiedenen Derivate aufstellen, oder mit anderen Worten den Kohlenstoff vieratomig, das Arsen fünfatomig, den Schwefel sechsatomig annehmen, war nichts als aus einerlei Premissen einerlei Schlüsse ziehen. Will man nun die Sauerstoffverbindungen nicht für maassgebend ansehen, so bleibt man in Bezug auf die Atomigkeit der fraglichen Elemente dort stehen, wo es die gelegentlich angenommene Regel gerade fordert. Die Regel von Kekulé lässt also nur die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs zu. Der CO^2 entspricht ein wahrer Wasserstofftypus. Wurtz kann auch die Fünfatomigkeit des Arsens zugeben wegen der Verbindung $(CH^3)^3As.Cl^2$, ungeachtet der Nichtexistenz von AsH^5 und sogar von $AsCl^5$. Beim Schwefel, wo die entsprechenden Wasserstoff- und Chlorverbindungen gleichfalls fehlen, sind die organischen Derivate $SO^2{}^{CH^3}_{O.H}$ und $SO^2{}^{CH^3}_{CH^3}$ nicht Beweise genug für die Sechsatomigkeit des Elementes, weil — sie noch Sauerstoff enthalten, welcher theilweise sich selbst binden kann.

166. Wir halten uns zu der Annahme berechtigt, dass, ganz abnorme Verbindungen ausgenommen, die höchste Zahl der an ein Element gebundenen Sauerstoffatome durch die Natur des mehratomigen Elementes selbst bestimmt sei. Anderen Falls wäre es ein ganz eigenthümlicher Zufall, dass in sämmtlichen Fällen ohne Ausnahme, wo man, die ursprüngliche typische Auffassung ausser Acht lassend, wegen der Existenz von Wasserstoff-, Chlor- und ähnlichen Verbindungen eine höhere Atomigkeit angenommen hat, ganz dieselbe Zahl erhalten worden ist, welche man andererseits aus der höchsten Sauerstoffverbindung hergeleitet hatte. Könnten sich die Sauerstoffatome, wie die des Kohlenstoffs, regelmässig kettenförmig, also in ganz unbestimmter Zahl an einander lagern, so wäre schwierig einzusehen, warum Kohlensäure, Salpetersäure,

Arsen- und Phosphorsäure sich auf keine Weise höher oxydiren lassen.

167. Falls wir die Verbindungsformen nicht anders atomistisch erklären können, als durch die Annahme einer derartigen Aneinanderlagerung mehrerer Atome, so scheint kaum irgend ein Grund vorhanden, von einer letzten Grenze der möglichen Combinationen zu sprechen. Man weiss, dass der Kohlenstoff sich durch die merkwürdige Eigenschaft sich selbst zu binden auszeichnet, und dass wir darin vor allem die Ursache der unbegrenzten Zahl seiner Verbindungen suchen. Bezeichnen wir also das einfache Atom C = als Wurzel der Methylverbindungen, so begegnen wir in C.C einer ähnlichen Wurzel der Aethylverbindungen, einem, so zu sagen, neuen sechsatomigen Elemente, weiter in C.C.C der Grundlage der achtatomigen Propylverbindungen, in C.C.C.C derjenigen der zehnatomigen Butylverbindungen. Wie weit die Kette der homologen Kohlenstoffkörper ausgedehnt werden könne, lassen wir freilich unausgemacht.

Wurtz hat uns eine ähnliche Kette, obgleich ganz verschiedener Art, kennen gelehrt, welche für die vorliegende Frage in so weit von grösserem Interesse ist, weil hier wirklich der zweiatomige Sauerstoff die Rolle eines Bindegliedes spielt, nämlich die merkwürdige Reihe der Polyäthylenalkohole. Diese leicht beliebig zu verlängernde Kette verdankt ihre Entstehung derselben Ursache, welche überhaupt die Entstehung der Amphidverbindungen veranlasst. Es sind in Folge der Zweiatomigkeit des organischen Radicals sich ins Unbestimmte wiederholende Amphidverbindungen; z. B.: $(H.O.C^2H^5)$; $H.O.C^2H^4.O.H$; $H.O.C^2H^4.O.C^2H^4.O.H$; $H.O.C^2H^4.O.C^2H^4.O.C^2H^4.O.H$.

Kekulé nimmt nun in der Mehrzahl der höheren Sauerstoffverbindungen, wie SO^2, SO^3, N^2O^5, P^2O^5 u. s. w., Wurtz in einer mehr beschränkten Zahl von Fällen, wie SO^3, Cl^2O^5, J^2O^7 eine ähnliche Aneinanderkettung von Sauerstoffatomen an, also O.O , O.O.O , O.O.O.O .

168. Ohne Frage ist die Art Kekulé's, die mehratomigen Oxyde atomistisch zu erklären, ganz dieselbe, welche Wurtz für die Ueberchlorsäure und die Superoxyde vorschlägt.

So giebt Kekulé für die Schwefelsäure folgende atomistische Formel: , allerdings die allein denkbare bei Annahme eines unbedingt zweiatomigen Schwefels. Es sind also zwei und zwei Sauerstoffatome an einander gekettet. Bei den entsprechenden Haloidverbindungen sind demzufolge die Chloratome an Sauerstoff gebunden: . Bei den organischen Derivaten wird der Kohlenstoff ebenfalls an Sauerstoff gebunden gedacht, also ganz nach Art der gewöhnlichen Amphidverbindungen. Methylschwefelsäure $CH^3.SO^2.O.H$ wird als bezeichnet und fällt demnach mit dem sauren schwefligsauren Methyläther vollkommen zusammen. Die schweflige Säure muss nämlich , also der entsprechende Methyläther geschrieben werden. Kekulé giebt auch für beide Körper dieselbe Formel $\left.\begin{matrix}CH^3\\SO^2\\H\end{matrix}\right\}O$, Typus $\begin{matrix}H^2\\H^2O\end{matrix}$, während Carius die gemeinschaftliche Formel $\left.\begin{matrix}SO\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$, Typus $\begin{matrix}H^2O\\H^2O\end{matrix}$, schreibt, d. h. jener fasst beide Körper als Sulfuryl-, dieser beide als Thionylverbindungen auf. Dass die sehr beständige Methylschwefelsäure mit dem äusserst leicht zersetzbaren, sauren schwefligsauren Methyläther gar nichts zu thun habe, scheint zweifellos zu sein.

Will man in der Schwefelsäure einen vieratomigen Schwefel annehmen, was freilich nach der Theorie von Wurtz möglich wäre, so wird ihre atomistische Formel , also desselben

Baues, wie die schweflige Säure nach Kekulé. Leicht erklären sich dagegen die Verbindungen des Sulfuryl- und Thionylradicals bei Annahme eines vier- und sechsatomigen Schwefels, z. B.:

Schwefelsäure $H.O.SO^2.O.H$

Methylschwefelsäure $CH^3.SO^2.O.H$

Saurer schwefligs. Methyläther $CH^3.O.SO.O.H$

Methylschweflige Säure $CH^3.SO.O.H$

Die letztere wird das vollständige Analogon der Essigsäure oder der Methylkohlensäure.

169. Nachschrift: Die zuletzt erschienene Lieferung des Lehrbuches von Kekulé enthält neben vielen schönen Beobachtungen über die Phenylkörper auch verschiedene theoretische Betrachtungen über die Sulfosäuren, welche die Ansichten des Verfassers über die chemische Bedeutung des Schwefels in mehratomigen Verbindungen überhaupt schärfer als vormals hervortreten lassen. Ich finde mich dadurch veranlasst, einige weitere Bemerkungen über diesen Gegenstand zuzufügen.

Man kann ohne Schwierigkeiten jede Schwefelverbindung aus der Zweiatomigkeit des Schwefels erklären, wenn man die qualitativen Verhältnisse und die Ergebnisse der Reactionen erst in zweiter Hand zu berücksichtigen braucht. Man hat nur nöthig die Ketten kürzer oder länger auszuziehen.

So erhält man z. B. aus den Schwefelverbindungen des Phenyls die Reihe (Kekulé's Lehrb. III, 177)

$C^6\overset{I}{H^5}.\overset{II}{S}.H$	Phenylsulfhydrat
$C^6H^5.\overset{II}{S}.\overset{II}{O}.H$	fehlt
$C^6H^5.\overset{II}{S}.\overset{II}{O}.\overset{II}{O}.H$	Benzolschweflige Säure
$C^6H^5.\overset{II}{S}.\overset{II}{O}.\overset{II}{O}.\overset{II}{O}.H$	Benzolsulfosäure.

Man könnte es allerdings bemerkenswerth finden, dass das erste sauerstoffhaltige Glied gänzlich fehlt, dass das zweite so äusserst leicht in das dritte übergeht und dass die letzte Grenze eben hier gefunden wird. Aber Fragen dieser Art scheinen der Theorie fremd zu sein.

Es wird bei obiger Reihe auf die „auffallende Analogie dieser Sulfoderivate des Benzols mit der Essigsäure, dem Acetylchlorid und dem Aldehyd" aufmerksam gemacht.

Benzolschweflige Säure $C^6H^5.\overset{II}{S}O^2.H$	$CH^3.\overset{II}{C}O.H$ Aldehyd
Benzolsulfochlorid $C^6H^5.\overset{II}{S}O^2.Cl$	$CH^3.\overset{II}{C}O.Cl$ Acetylchlorid
Benzolsulfosäure $C^6H^5.\overset{II}{S}O^2.OH$	$CH^3.\overset{II}{C}O.OH$ Essigsäure.

Die Analogie wird vielleicht weniger auffallend, wenn wir das Sulfurylradical der Theorie nach auflösen und nachher, z. B. die Chloride, vergleichen:

$$CH^3.O\overset{IV}{C}.Cl \text{ und } C^6H^5.\overset{II}{S}.\overset{II}{O}.\overset{II}{O}.Cl.$$

Weil im Acetylchlorid das Chlor an Kohlenstoff gebunden ist, so möchte ein viel festerer Zusammenhang zu erwarten sein, als im Benzolsulfochlorid, wo das Chlor, wie in der unterchlorigen Säure, dem Sauerstoff selbst anhängt. Die Erfahrung lehrt uns das Umgekehrte. Jenes wird sehr leicht, dieses schwieriger zersetzt.

Wollte man die Eigenschaften der Verbindungen zu Rathe ziehen, so müsste man allerdings die benzolschweflige Säure der Essigsäure ähnlicher finden als dem Aldehyd, wenn überhaupt die Wirksamkeit als entschiedene Säure etwas bedeutet. Die einander entsprechenden Formeln $CH^3.CO.OH$ und $C^6H^5.SO.OH$ müssten aber dann zur Annahme eines vieratomigen Schwefels führen.

Aber „aus Benzolsulfochlorid kann leicht Benzolsulfohydrür, d. h. benzolschweflige Säure erhalten werden. Diese Umwandlung erfolgt durch directen Austausch des Chlors gegen Metall“ (l. c. S. 180).

Man könnte hierin den schönsten Beweis finden für die Nichtigkeit der „electrochemischen Hypothese“. Es ist ein Beispiel gefunden eines directen Austausches von Chlor gegen Natrium:

$$C^6H^5.\overset{II}{S}.\overset{II}{O}.\overset{II}{O}.Cl + Na^2 = C^6H^5.\overset{II}{S}.\overset{II}{O}.\overset{II}{O}.\overset{I}{Na} + NaCl$$

Man erhält eine Art Natriumsuperoxyd, das sich beliebig aus Wasser umkrystallisiren lässt und nur darin eine gewisse Unbeständigkeit zeigt, dass sehr leicht noch ein Sauerstoffatom irgendwo zwischen die übrigen Glieder der Kette eingeschoben werden kann.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass sich diese Reaction durch eine Erniedrigung der Sättigungscapacität auf die einfachste Weise erklärt:

$$C^6H^5.\overset{VI}{S}O^2.Cl + Na^2 = NaCl + C^6H^5.\overset{IV}{S}O.\overset{II}{O}.Na.$$

170. Es heisst weiter bei den schwefelhaltigen Benzolderivaten: „Der einzige Weg Schwefel oder schwefelhaltige Gruppen direct in das Benzol einzuführen beruht auf der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol. Dabei werden natürlich stets Körper erzeugt, welche einen Rest der Schwefelsäure enthalten, also entweder SO^3H oder SO^2“ (l. c. S. 170).

Endlich wird die Frage aufgeworfen, ob in den schwefelhaltigen Seitenketten der Sulfoderivate der Zusammenhang durch Schwefel oder Sauerstoff vermittelt wird. Aus mehreren Gründen, z. B. dem Umstande, dass aus dem Sulfhydrat und dem Bisulfid leicht die Sulfosäure entsteht, wird angenommen, dass der Kohlenstoff direct an Schwefel gebunden ist.

„Das Sulfobenzid wäre also

$$C^6H^5.S.O.O.C^6H^5 \text{ und nicht } C^6H^5.O.S.O.C^6H^5.$$

Das Sulfobenzid hätte dieser Auffassung nach eine unsymmetrische Constitution.“ (l. c. S. 184.)

Dem Angeführten zu Folge wäre also nur einer von folgenden zwei Fällen denkbar.

Entweder ist die Schwefelsäure nicht, wie es früher (Kekulé's Lehrb. I, 160) angenommen wurde, $HO.\overset{''}{O}.\overset{''}{S}.\overset{''}{O}.OH$ (das Sulfurylradical O.S.O), sondern HO.S.O.O.OH (das Sulfuryl S.O.O) und also auch von unsymmetrischer Constitution, oder die Schwefelsäure ist an und für sich völlig symmetrisch zusammengesetzt, aber bei der Verbindung mit Phenyl ist aus irgend welcher Ursache eine Umlagerung vorsichgegangen.

Wäre das letztere der Fall, so müsste man die allerdings gewagte Annahme machen, dass die Glieder der fest zusammenhängenden Schwefel- und Sauerstoffkette ohne Zerreissung der Kette beliebig den Platz mit einander tauschen können.

Aber die Frage von der wahren Constitution der sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen ist für die ganze chemische Auffassung von so ausnehmender Wichtigkeit, dass wir sie einer ernsteren und mehr eingehenden Prüfung unterwerfen müssen.

171. Es handelt sich um die Theorie Kolbe's einerseits und um die verschiedenen Ansichten der Typentheorie andererseits über die **gepaarten Schwefelsäuren** und ihre näheren oder entfernteren Verwandten.

Zur übersichtlichen Darstellung wählen wir die Verbindungen des Methyls, des einfachsten Kohlenstoffradicals. Auch war es ja die Entdeckung der künstlich darstellbaren Methylschwefelsäure, welche der theoretischen Anschauungsweise Kolbe's den ersten Impuls gab.

Es sind folgende Methylderivate von den beiden Schwefelsäuren SO^3 und SO^2 oder, was einerlei ist, folgende Methylverbindungen des sechs- und vieratomigen Schwefels möglich:

1. Aus Schwefelsäure SO^3:

Schwefelsaurer Methyläther	Methyläther-schwefelsäure	Methyl-schwefelsäure	Methyl-sulfuryl
$CH^3.O.\overset{VI}{S}O^2.O.CH^3$	$H.O.\overset{VI}{S}O^2.O.CH^3$	$H.O.\overset{VI}{S}O^2.CH^3$	$CH^3.\overset{VI}{S}O^2.CH^3$

2. Aus schwefliger Säure SO^2:

Schwefligsaurer Methyläther	Methyläther-schwefligsäure	Methyl-schweflige Säure	Methylthionyl
$CH^3.O.\overset{IV}{S}O.O.CH^3$	$H.O.\overset{IV}{S}O.O.CH^3$	$H.O.\overset{IV}{S}O.CH^3$	$CH^3.\overset{IV}{S}O.CH^3$.

Zum Vergleich mögen die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen angeführt werden, von denen es natürlich hier nur eine Reihe giebt:

Kohlensaurer Methyläther	Methyläther-kohlensäure	Essigsäure.	Aceton.
$CH^3.O.\overset{IV}{C}O.O.CH^3$	$H.O.\overset{IV}{C}O.O.CH^3$	$H.O.\overset{IV}{C}O.CH^3$	$CH^3.\overset{IV}{C}O.CH^3$.

Es giebt keine einzige Reaction dieser Schwefelverbindungen, die sich nicht auf die einfachste Weise aus den obigen, Kolbe'schen Formeln erklären oder sogar voraussagen liesse, z. B. die grosse Zersetzbarkeit der schwefligsauren Aetherarten, welche bei Kenntniss der noch grösseren Unbeständigkeit des Schwefligsäurehydrates von selbst folgt, geschweige denn bei Kenntniss der entsprechenden Kohlensäureverbindungen. Die Begierde der methylschwef-

ligen Säure noch ein Atom Sauerstoff aufzunehmen, das verschiedene Verhalten zum Chlorphosphor, je nachdem das Methyl an Schwefel oder an Sauerstoff gebunden ist, alles dieses bedarf kaum einer besonderen Erörterung.

Geht man von den Kohlenstoffverbindungen als bekannt aus, so sollte man noch die dem Aldehyde $CH^3.CO.H$ entsprechenden Verbindungen $CH^3.SO^2.H$ und $CH^3.SO.H$ erwarten. Diese Verbindungen sind aber bisher ganz unbekannt geblieben, ebensowohl wie die Halbaldehyde der Schwefelsäuren oder $H.O.\overset{VI}{S}O^2.H$ und $H.O.\overset{IV}{S}O.H$. Liessen sich diese Körper wirklich darstellen, was allerdings sehr zweifelhaft ist, so wären wahrscheinlich die erstgenannten indifferente, leicht zersetzbare Verbindungen, die letzteren mehr oder minder starke, einbasische und kaum zweibasische Säuren.

172. Zu ganz anderen Resultaten ist die Typentheorie gelangt.

In seiner Abhandlung „über die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale (Ann. Chem. Pharm. CIV, 138)" sucht Kekulé die Theorie der gemischten Typen auf die alten Paarungsformeln anzuwenden und giebt als Beispiele eben die fraglichen Schwefelverbindungen, nach drei Typen vertheilt:

1. Typus.	Schwefelsäure.	Methylschwefelsäure.	Phenylschwefelsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\SO^2\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\SO^2\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\SO^2\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$
2. Typus.	Schweflige Säure.	Methylschweflige Säure.	Sulfobenzolsäure.
H H $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	H SO^2 $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$	CH^3 SO^2 $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$	C^6H^5 SO^2 $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$
3. Typus.			Sulfobenzid.
H H H H			C^6H^5 SO^2 C^6H^5

Das Sulfurylradical bildet also überall das Bindeglied. Die schweflige Säure wird das zweibasisch wirkende Halbaldehyd der Schwefelsäure; die methylschweflige Säure, welche Kolbe's Methylunterschwefelsäure und den sauren schwefligsauren Methyläther (die wahre methylschweflige Säure war noch unbekannt) beide in sich begreift, wäre nach derselben Ausdrucksweise ein der Essigsäure entsprechendes Halbaceton.

173. Die abweichenden Ansichten, zu welchen Carius geführt wurde, waren in viel geringerem Grade das Resultat theoretischer Speculationen.

Beim Prüfen der Einwirkung des Einfachchlorschwefels und des Schwefeloxychlorides oder s. g. Chlorthionyls $SOCl^2$ auf Alkohole wurden schwefligsaure Aetherarten erhalten, in denen natürlich das Radical Thionyl SO an-

zunehmen war. Die ähnliche Zusammensetzung der Oxydationsproducte der Mercaptane war wohl der nächste Anlass, dass das Bereich des Thionylradicals auch auf diese Classe von Verbindungen ausgedehnt wurde. Die Formel:

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{SO} \\ CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \text{Typus} \qquad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$$

wurde also hier die für methylätherschweflige Säure und die gepaarte Methylschwefelsäure gemeinschaftlich geltende. Beide waren Thionylverbindungen.

Die Ergebnisse von Carius Untersuchungen liessen eigentlich die Frage noch unentschieden. Dass der neutrale schwefligsaure Methyläther mit unzureichender Menge von weingeistigem Kali versetzt nicht, wie anfangs angenommen wurde, das gesuchte methylätherschwefligsaure Salz entstehen liess (Ann. Chem. Pharm. CX, 220; CXIV, 141), konnte allerdings nur durch die Annahme erklärt werden, dass sich die wahre ätherschweflige Säure eben durch ihre grosse Unbeständigkeit vor der sehr beständigen Methylschwefelsäure auszeichne. Der entscheidende Beweis wurde aber erst geliefert, als es Warlitz (Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 76) gelang, bei Wiederholung des Versuchs das bisher fehlende äthersaure Salz, $K.O.\overset{IV}{S}O.O.CH^3$, zu erhalten und die Verschiedenheit desselben von dem isomeren methylschwefelsauren Salze, $K.O.\overset{VI}{S}O^2.CH^3$, zweifellos nachzuweisen.

Weil aus Phenylalkohol und Chlorthionyl kein Aether der schwefligen Säure entstand, giebt Carius in Bezug auf die Benzolschwefelsäure der oben citirten Formel Kekulé's (hier auch Kolbe's) den Vorzug (Ann. Chem. Pharm. CXI, 113). Die einander in jeder Hinsicht entsprechenden Aethyl- und Phenyl- (Benzol-) Schwefelsäuren hätten also gar nichts mit einander gemein.

174. Aber auch in Bezug auf die übrigen in Rede stehenden Verbindungen liessen sich bei genauerer Betrachtung Kekulé's Sulfurylformeln ohne Schwierigkeit mit den Thionylformeln von Carius in Einklang bringen. Carius machte allerdings einen wirklichen Unterschied zwischen den beiden Radicalen, für Kekulé existirte von Anfang an ein solcher Unterschied nicht. Die Radicale waren ja nur ein Hülfsmittel der Betrachtung, keine existirenden Grössen, wie man es von Kolbe's Standpunkte annehmen musste.

Es heisst also (Ann. Chem. Pharm. CVI, 152): „Man sieht leicht, dass die Gruppe SO, die unter gewissen Umständen ebenfalls die Rolle eines Radicales spielt, auch zweiatomig sein muss. Die schweflige Säure (als Hydrat), die nach der einen Ansicht dasselbe Radical enthält, wie die Schwefelsäure, und dem intermediären Typus H^2+H^2O zugehört, ist nach der anderen eine dem Typus $2H^2O$ zugehörige Verbindung des Radicals SO. Beide Ausdrücke sind gewissermaassen synonym."

Diese Aeusserung gehört der ebenfalls rein theoretischen Abhandlung „über die Constitution der chemischen Verbindungen" an, und bezieht sich zunächst auf eine, eben als Beispiel der „Aneinanderlagerung der Atome" angeführte atomistisch-typische Formel des Sulfuryls:

Sulfuryl	Chlorschwefelsäure
$\bullet$	Cl
$\overset{\text{II}}{\text{S}}\left\{\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{O}} \\ \overset{\text{II}}{\text{O}}\end{matrix}\right.$	$\overset{\text{II}}{\text{S}}\left\{\begin{matrix}\overset{\text{II}}{\text{O}} \\ \overset{\text{II}}{\text{O}}\end{matrix}\right.$
$\bullet$	Cl

oder, wie wir jetzt auch die typischen Formeln schreiben dürfen:

$$\bullet\overset{\text{II}}{\text{O}}.\overset{\text{II}}{\text{S}}.\overset{\text{II}}{\text{O}}\bullet \text{ und } \text{Cl}.\overset{\text{II}}{\text{O}}.\overset{\text{II}}{\text{S}}.\overset{\text{II}}{\text{O}}.\text{Cl}.$$

Wir erkennen die zusammengeketteten zweiatomig wirkenden Atome und sehen leicht ein, dass wir „in den gerade anzustellenden Betrachtungen" ebenso gut bei dem einen, wie bei dem anderen Gelenke der Kette „einhalten" können.

Das Sulfurylradical hatte seinen Dienst geleistet, um die Zweckmässigkeit und ausgedehnte Anwendbarkeit (ein Anderer könnte meinen: die Bedeutungslosigkeit) der gemischten Typen anzuzeigen. Als die Lagerung der Atome in Frage kam, musste es als selbständiges Radical schon ziemlich überflüssig erscheinen.

175. Die Nichtexistenz der Radicale bleibt nicht die einzige Folgerung aus der Constitutionsformel des Sulfuryls, es lassen sich auch andere und nicht minder wichtige Consequenzen daraus ziehen.

Carius hatte seiner Thionyltheorie zu Gunsten die mögliche Identität der Methylschwefelsäure und der methylätherschwefligen Säure angenommen, und stellte umfassende Versuche an, um seine Ansicht zu beweisen. Nach der Theorie Kekulé's müssen diese Säuren identisch sein.

Schreiben wir die beiden Säuren, so wie es diese Theorie fordert, so erhalten wir ganz dieselbe Formel: $\text{CH}^3.\overset{\text{II}}{\text{O}}.\overset{\text{II}}{\text{S}}.\overset{\text{II}}{\text{O}}.\overset{\text{II}}{\text{O}}.\text{H}$. Man hat es ja ganz gleichgültig gefunden, ob man sich links oder rechts von dem ersten Sauerstoffatome irgend eine Grenzscheide denkt, um das s. g. Radical zu bezeichnen. Es giebt keinen Anlass darin die hinreichende Ursache einer Isomerie zu sehen, mag sie auch thatsächlich erwiesen sein.*)

176. Die modern-typische Auffassung kann überhaupt keinen Unterschied finden zwischen einer gepaarten Schwefelsäure $\text{H.O.}\overset{\text{VI}}{\text{S}}\text{O}^2\text{.R}$, wo das organische Radical unmittelbar an den sechsatomig wirkenden Schwefel gebun-

*) Giebt man die Isomerie der methylätherschwefligen Säure mit der Methylschwefelsäure einmal zu, so giebt es noch den Ausweg, sie durch die früher berührte symmetrische oder unsymmetrische Anordnung der Atome zu erklären. Man kann das gemeinschaftliche SO^2 hier als $\overset{\bullet\text{II}}{\text{S}}.\overset{\text{II}}{\text{O}}.\overset{\text{II}}{\text{O}}$, dort als $\overset{\text{II}}{\text{O}}.\overset{\text{II}}{\text{S}}.\overset{\text{II}}{\text{O}}$ auffassen. Die beiden Formeln der schwefligen Säure nach Typus $2\text{H}^2\text{O}$ und $\text{H}^2+\text{H}^2\text{O}$ wären dann aber nicht mehr synonym, das sogen. Radical SO^2 in der schwefligen Säure ein anderes als in der Schwefelsäure, die benzolschweflige Säure nicht mehr mit dem Aldehyde zu vergleichen. Man würde dadurch der Annahme eines 6- und 4-atomigen Schwefels auf halbem Wege entgegenkommen.

den ist, und einer sauren Aetherverbindung der schwefligen Säure: $H.O.\overset{IV}{S}O.O.R$, wo, ganz wie in den gewöhnlichen Amphidsalzen, der amphogene Sauerstoff den Zusammenhang vermittelt.

Den Ansprüchen der typischen Schreibweise lässt sich am einfachsten genügen, wenn man überall durch das s. g. Radical $\overset{II}{S}O^2$ die Molecule der Typen zusammengebunden denkt. Die oben noch nicht genannten Phenylverbindungen, nämlich das Sulfobenzol-Hydrür und Chlorür schliessen sich ja als Derivate von zwei Wasserstofftypen:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \atop \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ \overset{II}{S}O^2 \\ H \end{matrix}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ \overset{II}{S}O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

den übrigen Sulfurylverbindungen des Phenyls genau an. Will man dagegen nicht mehr die biegsame typische Schreibweise entscheiden lassen, so führt die atomistische Lagerung der Atome zu ganz denselben Resultaten. Man spricht nicht mehr von Radicalen, weil sie ohne Typen keinen Dienst leisten, sondern ganz einfach von Säureresten. Dass SO^3H ein Rest ist von SO^4H^2, kann nicht bestritten werden. Man bezeichnet ihn deshalb als „Schwefelsäurerest" und zwar um so mehr, weil aus den atomistisch aufgelösten Formeln augenscheinlich folgt, dass er ganz derselbe ist, mag er ursprünglich von der Schwefelsäure oder der schwefligen Säure stammen:

$$\text{Schwefelsäure: } HO.\overset{II}{O}.\overset{II}{S}.\overset{II}{O}.OH. \quad \text{Schweflige Säure: } H.\overset{II}{O}.\overset{II}{S}.\overset{II}{O}.OH.$$

Wenn wir hier Hydroxyl oder dort Wasserstoff subtrahiren, so bleibt allerdings derselbe Rest zurück. Bei Annahme der typischen Atomigkeit liegt diese Auffassung sehr nahe und ist auch ohne Frage die bei weitem bequemste.*)

177. Wenn wir dagegen nach dem Gesetze der multiplen Proportionen neben dem zweiatomigen Schwefel einen vier- und sechsatomigen Schwefel annehmen, so müssen wir uns Rechenschaft zu geben suchen, ob die eine oder andere Art von Schwefel in jedem besonderen Falle die chemische Wirkung ausübt.

Eine solche Bestimmung muss bei den complicirteren Verbindungen mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein. Aber es lässt sich wohl annehmen,

*) Es ist auf diese Weise eine eigenthümliche Verwirrung in der Terminologie der Schwefelverbindungen entstanden. So bezeichnet z. B. sogar Erlenmeyer, der doch die Existenz eines sechsatomigen Schwefels zugiebt, die Methylschwefelsäure $H.O.SO^2.CH^3$ als methylschweflige Säure. Für die wahre methylschweflige Säure $H.O.SO.CH^3$ ist dann kein Name übrig. Das Aethersalz der Schwefelsäure $H.O.SO^2.O.CH^3$ wird, wie jetzt gewöhnlich, Methylschwefelsäure genannt (Lehrb. S. 89). Es möchte in Bezug auf Säuren dieser Art noch immer gelten, was Berzelius vor zwanzig Jahren über die Aethylverbindung äusserte: „Will man sie nothwendig als eine Säure betrachten, so muss sie Aethyloxydschwefelsäure genannt werden" (Lehrb. V, 616). Obgleich dieser Name noch jetzt ganz richtig ist, habe ich doch, um jeden Anstoss zu vermeiden, den Namen Aethersäure vorgezogen.

dass die durch directe Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Sulfosäuren auch als wahre Schwefelsäurederivate, d. h. als Verbindungen des sechsatomigen Schwefels angesehen werden müssen. Die allgemeine Formel dieser Verbindungen wäre also: $R.\overset{VI}{S}O^2.OH$.

Wo dagegen die Sulfosäure durch Einwirkung von schwefliger Säure entsteht, sind zwei Fälle denkbar. Der einfachste Verlauf einer Reaction dieser Art wäre der, dass ohne weiteres eine ätherartige Verbindung der unveränderten Säure entstände, z. B. nach der Formel:

$$RCl + H.O.\overset{IV}{S}O.O.H = R.O.\overset{VI}{S}O.O.H + HCl.$$

Das organische Radical wäre also an Sauerstoff gebunden.

Auch lässt sich annehmen, dass die bei der Reaction wirkende Kohlenstoffeinheit aus irgend einer Ursache mit besonderer Vorliebe den mehratomigen Schwefel binde. Wir wissen, dass der Kohlenstoff nicht nur sich selbst, sondern auch andere mehratomige Elemente mit ganz besonderer Stärke festhält. Es wäre in diesem Falle nicht eine eigentliche Umlagerung der Atome nothwendig. Die allerdings sehr wesentliche Veränderung beschränkte sich darauf, dass sich das Verbindungsvermögen des Schwefels erhöht. Neben dem angelagerten organischen Complexe wird auch ein früher amphogen wirkendes Sauerstoffatom vollständig gebunden, oder

$$RCl + H.O.\overset{IV}{S}O.O.H = R.\overset{VI}{S}O^2.O.H + HCl$$

oder graphisch

178. Nachschrift. Nach der in jüngster Zeit von Strecker (Zeitschr. f. Chem. 1868, 214) und Graebe (gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über die Chinonkörper, Ann. CXLVI, 38) gemachten Beobachtungen scheint bei Einwirkung von schwefliger Säure auf organische Chloride von den zwei oben angenommenen Fällen regelmässig der letztere einzutreffen, d. h. bei Gegenwart von Kohlenstoffradicalen hat der Schwefel entschiedene Neigung, anstatt Aethersalze der schwefligen Säure, gepaarte Säuren des 6-atomigen Schwefels zu bilden. Will man dieses Verhaltens wegen annehmen, dass auch in der schwefligen Säure das Sulfuryl SO^2 präexistire ($KO.SO^2.OK$ schwefelsaures, $K.SO^2.OK$ schwefligsaures Kali) und dass demgemäss die schweflige Säure $H.SO^2.OH$ der Formylsäure $H.CO.OH$ entspreche, so wäre also nach unserer Ausdrucksweise auch die schweflige Säure eine Verbindung des 6-atomigen Schwefels. Es scheint mir doch diese Annahme kaum berechtigt, wenigstens nicht nothwendig. Findet man auch mit Graebe (l. c.) „durchaus nicht auffallend, dass das an Schwefel gebundene Wasserstoffatom des $H.SO^2.OH$ durch Metalle ersetzt werden kann, da der Wasserstoff im Schwefelwasserstoff dieselbe Eigenschaft besitzt", ohne Rücksicht darauf, dass die höheren Verbindungsstufen des Schwefels im hohen Grade dem Kohlenstoff zu ähneln scheinen, so möchte doch jedenfalls die auffallende Analogie zwischen der Kohlensäure und der schwefligen Säure kaum

die Annahme zulassen, dass die beiden Säuren sich z. B. gegen Kali ganz verschieden verhalten sollten, nämlich $CO^2+KO.H=KO.CO.OH$, dagegen $SO^2+K.O.H=K.SO^2.OH$. Man möchte vielleicht berechtigt sein anzunehmen, dass unter gewöhnlichen Umständen CO^2 und SO^2 wirklich einander entsprechen, dass aber wegen der Vorliebe des mehratomigen Schwefels sich mit Kohlenstoff zu paaren bei doppelten Zersetzungen mit organischen Haloidsalzen ein Ueberführen des 4-atomigen Schwefels zum 6-atomigen vor sich gehe. Sei dem aber wie es wolle, so ist doch jetzt allgemein angenommen, dass der Schwefel in den gepaarten Schwefelsäuren den Kohlenstoff selbst binde, und also wenigstens insoweit die Ansicht Kolbe's als richtig anerkannt.

179. Wenn Kekulé das Phosphorsäureanhydrid atomistisch auffasst, muss er bei der graphischen Formel: in diesem ungemein beständigen Körper eine Verbindung derselben Art wie das Wasserstoffsuperoxyd voraussetzen. Es wäre doch vielleicht consequenter, auch in dieser übersättigten Verbindung eine Aneinanderlagerung von zwei (oder vier) Moleculen: $2NH^3+2H^2$ (P^2O^3+2O) zu sehen. Es giebt nämlich das Anhydrid keine bestimmbaren Dämpfe und entspricht übrigens dem molecularen PCl^5 (PCl^3+Cl^2). Eine atomistische Deutung der Phosphorsäure, der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure würde auch ihre Schwierigkeiten darbieten.

180. Wir gehen jetzt zu den Verbindungen über, in welchen auch Wurtz die kettenweise gelagerten Sauerstoffatome ausdrücklich annimmt.

Um die **Einatomigkeit der Salzbilder** und vor allem die des Chlors und Broms zu retten, kann man keinen anderen Ausweg finden, als die Formeln ihrer höheren Sauerstoffverbindungen atomistisch so zu schreiben, wie es Wurtz für die Ueberchlorsäure vorgeschlagen hat. Ein siebenatomiges Chlor muss allerdings der grossen Mehrzahl der Chemiker ganz absurd vorkommen. Kein Wunder also, wenn die Berechtigung der wegen der Formeln $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O^4$ und $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O^7$ möglichen Annahme dieser Siebenatomigkeit unbedingt geläugnet wird.*)

*) Aus der Formel $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O^4$ die Vieratomigkeit des Chlors herzuleiten, würde die Annahme eines vieratomigen Wasserstoffs einschliessen. Nur die

181. Die für die **Ueberchlorsäure** von Wurtz gegebene atomistische Formel wird graphisch geschrieben: H Cl

und für das Anhydrid: Cl Cl.

Ohne zu wiederholen, was ich so eben über die Sauerstoffverbindungen überhaupt angeführt habe, will ich nur beiläufig bemerken, dass es sich wenigstens nicht aus der Formel des angenommenen Anhydrides selbst erklärt, warum sich die ganz gleichartig zusammengefügten Sauerstoffatome beim Einwirken von Wasser gerade in der Mitte und nicht ebensowohl z. B. beim zweiten Gliede der Kette spalten. Uebrigens scheinen mir die Eigenschaften der Ueberchlorsäure, und zwar besonders die auffallende Beständigkeit dieser Verbindung zwischen zwei so entschieden negativen Körpern wie Chlor und Sauerstoff, sehr wenig für die Wahrscheinlichkeit dieser Formel zu sprechen. Die Säure lässt sich ja sogar unzersetzt destilliren, obgleich sie erst bei der Temperatur von etwa 200° verdampft. Das Kalisalz widersteht der Einwirkung der Schwefelsäure und andererseits einer starken Glühhitze. Sogar das Silbersalz kann ohne weitere Zersetzung geschmolzen werden.

182. Während aber eine derartige Formel für die Ueberchlorsäure wenigstens möglich ist, hat es mit der entsprechenden **Ueberjodsäure** J^2O^7 eine ganz andere Bewandtniss.

Durch die Untersuchungen von Langlois (Ann. Chem. Pharm. LXXXIII, 153) ist ausser Zweifel gesetzt, dass die Ueberjodsäure in den gewöhnlichen Fällen als fünfbasische Säure wirkt. Andererseits kennen wir schon durch Magnus und Ammermüller (Ann. Chem. Pharm. XI, 18) ein einbasisches Kalisalz. Endlich scheint die Existenz von dreiatomigen Silbersalzen (Fernlund, Vet. Aks.

---

typische Schreibweise, d. h. in diesem Falle die rein empirische ohne alle Rücksicht auf die Qualität der Atome, kann eine derartige Annahme veranlassen.

Vgl. Lothar Meyer „Ueber die modernen Theorieen" S. 110: „Das Chlor zeigt mit dem Mangan eine gewisse Aehnlichkeit, indem überchlorsaures und übermangansaures Kali, $KClO^4$ und $KMnO^4$, isomorph sind. Ist das Mangan mindestens zwei- vielleicht vierwerthig, so scheinen für das Chlor ähnliche Annahmen erforderlich." Wenn auch die Annahme eines zwei- oder vieratomigen Chlors auf einer ganz irrthümlichen Schlussfolgerung beruht, so ist es doch von Interesse, dass hier wenigstens die Möglichkeit eines mehratomigen Chlors wirklich vorausgesetzt wird.

Öfvers. 1866, S. 193) unzweifelhaft zu beweisen, dass diese sehr bewegliche Säure in gewissen Fällen auch dreibasisch auftritt. Wenn wir nun die obige atomistische Formel auf die Ueberjodsäure anwenden, so müssen wir aus dieser Formel ($H.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}.J$) oder nicht nur den Schluss ziehen, dass sie einatomig wirke, sondern sogar, dass sie nur einatomig wirken könne. Es entspricht diese Formel der gewöhnlicheren (aber nicht minder atomistischen) Buchstabenformel $H.O.JO^3$. Die Formeln der drei- und fünfbasischen Säure $H^3.O^3.JO^2$ und $H^5.O^5.JO$ haben mit derjenigen der einbasischen bei kettenweise sich bindenden Sauerstoffatomen gar nichts gemein. Tritt nur ein einziges Sauerstoffatom aus der Kette heraus, indem sich daran ein Atom Wasserstoff oder Kalium anlagert, so muss auch die ganze Kette unerbittlich zerreissen. Das doppeltwirkende Bindeglied ist nicht mehr da. Der Sauerstoff wirkt einatomig und kann also keinen Dienst mehr leisten.

Nehmen wir dagegen ein siebenatomiges Jod an, so finden wir die wechselnde Zusammensetzung der überjodsauren Salze nicht mehr auffallend, nur die, wie es scheint, sehr leichte Beweglichkeit der Atome ist einigermaassen ungewöhnlich. Wir erkennen umgekehrt von vornherein die Möglichkeit einer verschiedenen Sättigungscapacität. Odling muss die Salpetersäure „anormal" nennen, um die Herleitung aus dem Ammoniak behaupten zu können. Eine jede fünfatomige Säure ist, unserer Auffassung nach, in ganz gleichem Grade normal, mag sie ein- oder dreibasisch wirken; eine siebenatomige fünfbasische Säure ebenso wenig anormal wie die drei- und einbasische. Welche Verbindungsform, der besonderen Natur des Elementes nach, in verschiedenen Fällen die Hauptrolle spiele (z. B. bei J^2O^7 und P^2O^5 die höchst basische, bei Cl^2O^7 und N^2O^5 die einbasische), kann uns nur die Erfahrung lehren, ganz wie es bei den sechsatomigen Ur und Fe auf keine Weise im voraus sich bestimmen lässt, dass jenes nur zweisäurig, dieses beinahe ausschliesslich sechssäurig wirken müsse.*)

*) Gehört das Uran, wie es allerdings die sonderbaren Eigenschaften des Chlorürs, $UrCl^2$, nicht unwahrscheinlich machen, eher der Wasserstoffgruppe an, als derjenigen des Sauerstoffs, so ist natürlich das Uranyl ($\overset{\text{III}}{Ur}O$ statt $\overset{\text{VI}}{Ur}O^2$) nicht mehr mit SO^2, sondern unmittelbar mit den Radicalen NO, NO^2 zu vergleichen.

Um das oben Angeführte anschaulicher zu machen, führen wir wiederum die Buchstaben in graphische Zeichen über. Es wird also die einbasische Ueberjodsäure

$$R.O.JO^3 =$$

Wirkt darauf ein starkes basisches Oxyd z. B. Ag^2O ein, so wird daraus ein dreibasisches Salz

$$R^3.O^3.JO^2 =$$

Wirkt nun endlich darauf Wasser H^2O ein, so entsteht das fünfbasische Salz:

$$R^5.O^5.JO =$$

Denken wir uns umgekehrt, dass den höheren Verbindungen beim Einwirken von Wärme Wasser entzogen wird, so nimmt eine freigewordene Sauerstoffeinheit den leeren Raum ein, aus der fünfbasischen Säure entstehen die drei- und einbasische.

Natürlich können ausserdem, wie bei der Phosphorsäure, neben den einfachen Säuremodificationen verschiedene combinirte gedacht werden, wie z. B. durch Vereinigung zweier Atome der dreibasischen Säure unter Verlust von Wasser die vierbasische $R^4.O^4.J^2O^5$ oder $\begin{matrix} R^2.O^2.JO^2 \\ R^2.O\ .JO^2 \end{matrix} O$, entsprechend der vierbasischen Phosphorsäure $R^4.O^4.P^2O^3$ (Rammelsberg, Zeitschr. f. Chem. 1868, 239).

Es heisst im Lehrbuche von Odling (S. 81): „Man kann sich die Bildung der basischen Perjodate durch Ersatz des Krystallwassers durch Metalloxyde oder Hydrate veranschaulichen:

$JO^4H.2H^2O$ Ueberjodsäure
$JO^4K.2H^2O$ überjods. Kalium (einbasisch)
$JO^4BaHO.H^2O$ überjods. Barium (zweibasisch)

abgeleitet vom Typus drei Wasser:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}JO^3\\Ba\end{matrix}\right\}O$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Das dreifach-basische überjodsaure Bleioxyd bezieht man am einfachsten auf zwei Aequivalente Ueberjodsäure mit je zwei Aequivalenten Krystallwasser oder auf den Typus sechs Wasser:

$$2JO^4H^2.4H^2O$$
$$2JO^4\overset{II}{P}b.2\overset{II}{P}bO.2H^2O \text{ überjods. Blei (dreib.).“}$$

Wer einmal die typischen Musterbilder lieb gewonnen hat, kann allerdings diese Formelsprache anschaulich finden. Es wird doch jedenfalls die nicht moleculare Auffassung, welche zwischen basischem und Krystallwasser einen bestimmten Unterschied macht, viel einfacher, wenn man, gemäss der obigen Auseinandersetzung, den Baryt- und Bleisalzen die Formel $\overset{II}{B}aH^3.O^5.JO$ und $\overset{II}{P}b^3H^4.O^{10}.2JO$ *) ertheilt.

183. Wie erklären sich die sauren Salze der Jodsäure, wenn man nur das einatomige oder höchstens das dreiatomige Jod zugiebt?

Bei jener Annahme wird die atomistische Formel der Säure: (H.O.O.O.$\overset{I}{J}$), bei dieser: (H.O.O.$\overset{III}{J}$O).

Der deutsche Bearbeiter des Odling'schen Lehrbuches erklärt die Existenz der sauren jodsauren Salze durch die Annahme einer „dreibasischen Jodsäure, von der die einbasische Jodsäure das Anhydrid ist, gerade so wie das Glycid das Anhydrid des Glycerins darstellt“:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C^3H^4}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}\overset{III}{C^3H^5}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 - H^2O \quad . \quad \left.\begin{matrix}\overset{I}{J}O^2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\overset{III}{J}O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 - H^2O$$

„Die sauren Anhydrosalze entsprechen dann Säuren, welche durch Wasseraustritt aus condensirten Jodsäuren entstehen (Lehrb. S. 80):

$$3\left.\begin{matrix}\overset{III}{J}O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 - 4H^2O = \left.\begin{matrix}3\overset{III}{J}O\\H\end{matrix}\right\}O^5 \text{ oder } \left.\begin{matrix}3\overset{I}{J}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

$$4\left.\begin{matrix}\overset{III}{J}O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 - 5H^2O = \left.\begin{matrix}4\overset{III}{J}O\\H^2\end{matrix}\right\}O^7 \text{ oder } \left.\begin{matrix}4\overset{I}{J}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$$

Es ist anzunehmen, dass diese Erklärung den Ansprüchen der modernen Typentheorie am besten entspricht. Typische Formeln dieser Art haben sich in späterer Zeit bei den Chemikern sehr beliebt gemacht, es sind, wie ich schon früher bemerkt habe, rein empirische Formeln, wobei man, ohne jeden Anspruch den inneren Bau des Körpers anzugeben, eine dualistische Verbindung nur so zu schreiben braucht, dass sich links und rechts die gleiche Anzahl Verwandtschaftseinheiten befindet. Wenn also Kekulé die Metaphosphorsäure (z. B. Lehrb. II, 114) $\left.\begin{matrix}\overset{III}{P}O\\H\end{matrix}\right\}O^2$ schreibt, so geschieht dieses mit ganz demselben Recht, mit welchem jetzt Oppenheim die entsprechende einbasische Jodsäure $\left.\begin{matrix}\overset{I}{J}O^2\\H\end{matrix}\right\}O$ formulirt. Zwischen den Formeln $\left.\begin{matrix}3\overset{III}{J}O\\H\end{matrix}\right\}O^5$ und $\left.\begin{matrix}3\overset{I}{J}O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ giebt es dann ebensowenig einen Unterschied. Die entsprechenden

*) Entsprechend z. B. dem salpetersauren Bleioxyd $\overset{II}{P}b.O^2.2NO^2$.

Wassertypen lassen sich immer in beliebiger Zahl condensiren. Es kann auch ein Anderer, mit eben demselben Recht, indem er die ganze Sauerstoffmenge zur rechten Seite überführt, $\left.\begin{matrix}3\overset{V}{J}\\ H\end{matrix}\right\}O^8$, Typus $8H^2O$, schreiben. Es kommt aber dann, wie man leicht einsieht, nicht die Atomigkeit eines in gutem Glauben angenommenen Radicales*), sondern die Atomigkeit des Elementes selbst in Frage.

Die Formel reimt sich gar nicht mit der gewöhnlichen typischen Auffassung. Das Jod darf nur einatomig oder höchstens dreiatomig gesetzt werden. Als atomistisch kann man also die Formel nicht ansehen und darf ihr deshalb nur als rein empirisch $= J^3HO^8$ einigen Werth beilegen, wenn man nicht darin, was doch wenig wahrscheinlich ist, das achtatomige Oxyd eines hypothetischen Jodwasserstoffs J^3H sehen wollte.

Wenn wir dagegen bei der gewöhnlichen Schreibweise nach Radicalen einen wirklich atomistischen Sinn in unsere Formeln einlegen wollen, so kann uns die ganz aufgelöste Formel nur zur weiteren Bestätigung unserer Radicalformeln dienen. Die Formeln $\overset{I}{JO^2}$, $\overset{III}{JO}$ und $\overset{V}{J}$ werden gegenseitig durch einander ergänzt, die eine durch die andere unwillkürlich bedingt.

Um die eigenthümlich complicirten Jodsäureverbindungen zu erklären, brauchen wir, bei Annahme des fünfatomigen Jods, gar keine hypothetischen Körper, keine hypothetische Bildungsweise anzunehmen. Wir bedürfen keiner dreibasischen Jodsäure, kein aus derselben sich ausscheidendes Wasser. Wir sehen das jodsaure Kali sich direct mit Jodsäure u. s. w. vereinigen und erkennen darin ein besonderes Verbindungsstreben des fünfatomigen Jods, etwa derselben Art, wie das der Chromsäure in den rothen Salzen, das der Wolframsäure in den Salzen der löslichen Modification.

Ich beschränke mich auf das Anführen der atomistischen Formelgleichungen für die wichtigeren in Frage stehenden Körper, bei denen ein fünfatomiges Jod die Zusammensetzungsart bedingt:

$$2(\overset{I}{K}.O.\overset{V}{J}O^2) + (\overset{V}{J}O^2)^2O = \overset{I}{K}{}^2.O^2.\overset{V}{J}{}^4O^9 \quad (KO,JO^5 + JO^5)$$
$$\overset{I}{K}.O.\overset{V}{J}O^2 + (\overset{V}{J}O^2)^2O = \overset{I}{K}.O.\overset{V}{J}{}^3O^7 \quad (KO,JO^5 + 2JO^5)$$
$$4(\overset{I}{K}.O.\overset{V}{J}O^2) + 2HCl = \overset{I}{K}{}^4.O^4.\overset{V}{J}{}^4O^7Cl^2 \quad (KCl + KO,2JO^5) + H^2O.$$

Zum besseren Verständniss können wir die entsprechenden Reactionen eines sechsatomigen Elementes vergleichen:

$$\overset{I}{K}{}^2.O^2.\overset{VI}{Cr}O^2 + CrO^2.O = K^2.O^2.Cr^2O^5 \quad (KO,2CrO^3)$$
$$\overset{I}{K}{}^2.O^2.Cr^2O^5 + 2HCl = K^2.O^2.Cr^2O^4Cl^2 \quad (KCl + 2CrO^3) + H^2O,$$

oder die eines organischen, durch dasselbe Vereinigungsstreben ausgezeichneten Körpers, z. B.

$$H.O.C^2H^4.O.H + C^2H^4.O = H.O.C^2H^4.O.C^2H^4.O.H.$$

Es zeigen diese Beispiele der schon vorher berührten eigenthümlichen Verbindungsart, bei welcher sich durch Vermittlung des Sauerstoffs zwei

---

*) „Die Annahme der Radicale ist nur ein Hülfsmittel der Betrachtung, aber die Radicale selbst sind keine existirende Grössen." Kekulé (Lehrb. I, 152).

oder mehrere Atome zusammenlagern, dass sich ein solches Streben überhaupt bei den mehratomigen Anhydriden zu erkennen giebt. Die wasserfreie Jodsäure, welche bekanntlich sehr leicht entsteht, ist schon an sich das erste Stadium einer solchen Zusammenlagerung $O^2J.O.JO^2$. Die Chromsäure $CrO^2.O$ und das Aethylenoxyd $C^2H^4.O$ sind ja nur in sich selbst geschlossene Ketten, die sich beim Zutritt eines passenden Atomes oder Atomcomplexes leicht öffnen, um eine normale Kette zu bilden.

In gewisser Hinsicht muss sich übrigens die Jodsäure als einatomige Verbindung ganz anders verhalten, als die angeführten zweiatomigen Körper. Das Radical des rothen Chromsäuresalzes lässt sich, wie es bei dem Polyäthylenalkohol geschehen ist, in die ursprünglichen Radicale auflösen. $K^2.O^2.Cr^2O^5$ wird also, vollständiger ausgeführt: $K.O.CrO^2.O.CrO^2.O.H$ und das entsprechende Chlorderivat: $K.O.CrO^2.O.CrOCl^2.O.K$. Die durch Addition entstandenen Jodsäuren können auf solche einfache Weise nicht aufgelöst werden. Die einbasische Säure hat nur einen Angriffspunkt. Um bei unverändertem Sättigungsvermögen die Fähigkeit zu erlangen, eine zweite Verwandtschaftseinheit nach aussen wirksam zu machen, müssen sich die Sauerstoffatome zum Theil umsetzen, d. h. die ursprünglichen Radicale können sich nicht vollständig erhalten. Es zeigt sich dieses Verhalten am deutlichsten, wenn wir die graphische Formelsprache benutzen. So kann z. B. die Entstehung des dreifach-sauren Kalisalzes graphisch so ausgedrückt werden:

O + = O

Es ist übrigens diese graphische Formel weder mehr noch weniger berechtigt als die Buchstabenformel $K.O.J^3O^7$, wenn nämlich diese atomistisch aufgefasst wird, also mehr als das rein empirische Ergebniss der Analyse anzugeben beansprucht. Es wird durch jene nur etwas deutlicher das angezeigt, was wir allein andeuten können, dass nämlich das Kalium durch Vermittlung des Sauerstoffs an Jod gebunden und übrigens die Jodatome durch Sauerstoff nicht nur gesättigt, sondern auch an einander gehalten sind. Der so entstandene Atomcomplex verhält sich gegen O.K als neues einbasisches Säureradical J^3O^7. Wir können dieses combinirte Radical auch bei Anwendung unserer gewöhnlichen Zeichen aufgelöst darstellen. Es würde:

$$\overset{\text{I}}{K}.O.J^3O^7 = K.O.JO\begin{matrix}O.JO^2\\O.JO^2\end{matrix}$$

und auf dieselbe Weise das zweifach saure Salz:

$$\overset{\text{I}}{K^2}.O^2.J^4O^9 = \begin{matrix}K.O.JO\\K.O.JO\end{matrix}\begin{matrix}O.JO^2\\O\\O.JO^2\end{matrix}$$

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass schon bei dem dreisäurigen Salze die Grenze der darstellbaren Combinationen erreicht worden ist. In jedem Falle ergiebt sich, dass ein mehr als fünfsäuriges $K.O.J^5O^{12}$ nicht erhalten werden kann, während bei den zweiatomigen, im eigentlichen Sinne des

Wortes kettenbildenden Radicalen keine bestimmte Ursache vorliegt, eine äusserste Grenze der Addition anzunehmen.

Eine atomistische Erklärung des eigenthümlichen Doppelsalzes $NaJ + NaO,JO^5$ möchte vielleicht verfrüht erscheinen. Auch war es keineswegs meine Aufgabe, eine vollständige Erklärung der verschiedenen Jodsäureverbindungen eben jetzt zu liefern.

184. Ich habe nur zeigen wollen, dass ein jeder Versuch, die Sauerstoffverbindungen der Haloide atomistisch zu erklären, zur Annahme der fünf- und siebenatomigen Elemente führen muss; dass die Sauerstoffatome in der Jodsäure und Ueberjodsäure, der Chlorsäure und Ueberchlorsäure, ganz so wie in der Kohlensäure, der Phosphorsäure, der Kieselsäure durch die Atomigkeit des mehratomigen Elementes ihrer Zahl nach im Voraus bestimmt sind; dass also auch in diesem Falle gar kein Grund vorhanden ist von Sauerstoffatomen, die nach Art einer Kette mehr oder weniger zufällig aneinander gelagert sind, zu sprechen.

Wenn aber dieses der Fall ist bei Elementen, von welchen wir ausser den Oxyden gar keine mehratomigen Verbindungen kennen, so möchten wir noch weniger Anlass finden können, eine anormale Lagerung der Sauerstoffatome dort vorauszusetzen, wo wir schon aus anderen Gründen die Mehratomigkeit des betreffenden Elementaratomes zugeben müssen.

185. Es scheint mir also Wurtz ganz ohne Noth eine Ausnahme von dem allgemeinen Sättigungsgesetze angenommen zu haben, wenn er das Mangansuperoxyd, und überhaupt die s. g. Superoxyde der Formel RO^2, in Bezug auf die Lagerung der Sauerstoffatome, zu derselben Klasse von Körpern führt, wie z. B. seine Ueberchlorsäure und Chlorsäure, mit anderen Worten, wenn er statt $\overset{IV}{Mn}O^2$, entsprechend dem $\overset{IV}{C}O^2$, $\overset{IV}{Sn}O^2$ u. s. w., $\overset{II}{Mn}\left.\begin{matrix}\overset{II}{O}\\\overset{II}{O}\end{matrix}\right\}$ schreibt.

Meiner Ueberzeugung nach sind Mangansuperoxyd, sowie Bariumsuperoxyd und somit sämmtliche Superoxyde derselben Zusammensetzung ganz regelmässige Oxyde eines vieratomigen Elementes.

Um die Sechsatomigkeit des Eisen- und Aluminiumchlorides zu erklären, nimmt Wurtz die Vieratomigkeit des einfachen Eisen- und Aluminiumatomes an. Fe^2O^3 muss dieselbe Grundlage haben,

wie das Fe^2Cl^6. Um das isomorphe Mn^2O^3 zu erklären, muss man also auch zu einem vieratomigen Mangan seine Zuflucht nehmen.

Nicklés (Compt. rend. LX, 479) hat die Existenz des Mangansuperchlorids $MnCl^4$ ausser Zweifel gesetzt. Erkennt man nicht die Richtigkeit der molecularen Theorie Kekulé's an, so muss man darin ein vieratomiges Mangan annehmen.

Das Bariumsuperoxyd vereinigt sich sehr leicht mit Wasser und giebt sogar ein gut krystallisirendes Hydrat $BaO^2 + 6H^2O$. Diese Verbindung hat alle Eigenschaften eines wirklichen Hydrates. Will man sich also keine ganz abnorme Verbindungsart denken, d. h. ein wahres Anhydrid mit Krystallwasser, so muss man, wie bei anderen wasserhaltigen Oxyden, entweder $Ba.O^4.H^4 + 4H^2O$ oder, dem Mangansuperoxydhydrate $MnO.O^2.H^2$ entsprechend, $BaO.O^2.H^2 + 5H^2O$ schreiben. Solche Formeln sind aber unmöglich, wenn man nicht ein vieratomiges Barium zugiebt.

Es fehlt also nicht an Ursachen, die in Rede stehenden Elemente vieratomig zu setzen. Vor allem nicht beim Mangan, von welchem gelegentlich der Betrachtungen von Wurtz eigentlich die Rede ist.

186. Dass die Formel $\overset{\shortparallel}{Mn}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$ der gewöhnlichen MnO^2 vorgezogen worden ist, muss also in den oben citirten allgemeinen Eigenschaften der Superoxyde die hauptsächliche Ursache gehabt haben, nämlich in ihrer „Unbeständigkeit, der Leichtigkeit, womit sie ein Atom Sauerstoff entlassen, und ihrem Verhalten beim Einwirken von Chlorwasserstoff."

Betrachten wir diese verschiedenen Eigenschaften der Superoxyde etwas näher, um uns vielleicht dadurch noch bestimmter zu überzeugen, dass es nicht nöthig ist, etwas als abnorm zu bezeichnen, was völlig normal wenigstens sein kann.

Die Unbeständigkeit des Mangansuperoxydes scheint mir jedenfalls nicht gross zu sein. Sein Vorkommen als selbständiges Mineral in grossen Massen, die sich unter gewöhnlichen Umständen Jahrtausende lang unverändert erhalten haben, zeugt nicht von einer besonderen Beweglichkeit der die Verbindung constituirenden Atome. Wer aus Braunstein Sauerstoff dargestellt hat, weiss, dass die vollständige Zersetzung nur bei sehr starker Hitze vorsichgeht.

Das Bariumsuperoxyd entsteht aus dem Oxyde durch directe Aufnahme von Sauerstoff bei schwacher Glühhitze, was weder ein geringes Vereinigungsstreben, noch eine besonders grosse Unbeständigkeit anzeigt. Die Eigenschaft bei stärkerer Glühhitze zersetzt zu werden, treffen wir bei Oxyden jeder Art, z. B. beim Quecksilberoxyde, das in Metall und Sauerstoff, bei der Arsensäure, die in arsenige Säure und Sauerstoff zersetzt wird.

187. Die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher eine Verbindung durch Hitze oder durch andere Umstände zersetzt wird, kann von mehreren Ursachen herrühren.

Als besonders wichtig nennen wir unter den rein chemisch wirksamen Ursachen die folgenden drei:

1) Die Lagerung ist gewissermaassen anormal, obgleich „alle Elemente durch die sich gegenseitig sättigenden Affinitäten der Atome zusammengehalten werden“ (Kekulé). Die Atome streben sich auf andere Weise zu lagern. Es wäre diess eine Ursache der Art, wie sie Wurtz für die Superoxyde annehmen will, indem er Sauerstoff sich an Sauerstoff lagern lässt, eine Ursache, welche aber, meines Dafürhaltens, dort nicht obwaltet.

2) Die sich gegenseitig bindenden Elemente besitzen, wie man sich von Alters her ausgedrückt hat, nur eine geringe Verwandtschaft zu einander. Es kommen natürlicherweise die Atomicitätsgesetze hier gar nicht in Betracht. Wir können aus ihnen in keiner Weise erklären, warum das Quecksilberoxyd HgO und noch mehr das Silberoxyd $\overset{I}{Ag}{}^2O$ durch Hitze leicht zersetzt werden, während die entsprechenden Sulfide HgS und $\overset{I}{Ag}{}^2S$ sich ohne Zersetzung stark erhitzen lassen, warum Stickstoff und Bor eine ganz feuerfeste, Stickstoff und Gold eine sehr explosive Verbindung geben.

3) Der Atomwerth des Elementes, welcher in der leicht zersetzbaren Verbindung der quantitativ bestimmende ist, tritt mehr oder minder schwach markirt hervor und kann sich nur unter gewissen, besonders günstigen Umständen, je nach der verschiedenen Natur der in Verbindung tretenden Elemente, der verschiedenen Temperatur u. s. w., geltend machen. Der Phosphor ist also in der Regel fünfatomig. Nur das Chlorid

PCl^5 und überhaupt die Verbindungen mit einatomigen Radicalen werden unter Entstehung der entsprechenden dreiatomigen durch Hitze zersetzt. Beim Arsen spricht sich die Dreiatomigkeit schon viel bestimmter aus. Das $\dot{A}sCl^5$ existirt nicht und sogar die Arsensäure giebt beim Erhitzen eine dreiatomige Verbindung. Beim Wismuth endlich ist die Dreiatomigkeit so unbedingt vorwaltend, dass geraume Zeit von fünfatomigen Verbindungen dieses Elementes gar keine Rede war.

Die sechsatomigen Elemente W, Mo, Fe zeigen ein ganz ähnliches Verhalten. Die Wolframsäure WO^3 ist feuerfest. Sogar das schwerflüchtige Chlorid WCl^6 lässt sich beinahe ganz unzersetzt sublimiren, während das vieratomige Chlorid gar nicht existirt. Beim Molybdän fehlt dagegen das sechsatomige Chlorid gänzlich, und, wo immer man seine Entstehung erwarten könnte, bildet sich nur das $MoCl^4$, welches sich seinerseits bei starker Glühhitze weiter zersetzt unter Entstehung des combinirten, die eigentliche Eisengruppe so besonders auszeichnenden sechsatomigen R. Beim Eisen endlich ist sogar die sechsatomige Sauerstoffverbindung FeO^3 so unbeständig, dass man darüber kaum Anderes anzuführen hat, als dass eine Eisensäure wirklich existirt. Vom vieratomigen Blei sind nur wenige Verbindungen bekannt, während das zweiatomige Zinn immer, wo es nur möglich, zur Vieratomigkeit hinstrebt. Dieses sind Beispiele genug. Die ganze, ins Specielle eingehende, beschreibende Chemie ist eigentlich nur eine nähere Auseinandersetzung ähnlicher, durch die Erfahrung uns bekannt gewordener Verschiedenheiten, durch welche sich die natürlichen Gruppen der Elemente in charakteristisch verschiedene einzelne Glieder zertheilen.

Ich zweifle keinen Augenblick, dass wir in diesem, bei verschiedenen Elementen auf verschiedene Weise wechselnden Atomwerthe auch die einzige Ursache des die Superoxyde überhaupt bezeichnenden Verhaltens zu suchen haben.

188. Es erklärt sich also daraus, dass sie „leicht ein Atom Sauerstoff verlieren.“

Wir müssen hierbei einen bisher nicht berührten Umstand in Betracht ziehen, wodurch im betreffenden Falle Zersetzungen, in anderen Fällen dagegen unter Addition oder Austausch neue Verbindungen hervorgebracht werden, d. h., um einen in der

Meisten Augen schon längst veralteten*), aber deshalb nicht minder brauchbaren oder bezeichnenden Namen zu benutzen, wir müssen die prädisponirende Verwandtschaft ins Auge fassen.

189. Ich verstehe darunter den Einfluss zur Erniedrigung oder in anderen Fällen zur Erhöhung des Atomwerthes eines Elementes, welchen das Streben der Säuren sich mit Basen, der Basen sich mit Säuren zu vereinigen ausübt, ein Einfluss, so mächtig, dass ihm in manchen Fällen sogar die Einwirkung der Hitze den Platz räumen muss.

Wir wissen aus der von Alters her gewonnenen Erfahrung, dass besonders die ein- und zweiatomig wirkenden positiven Elemente, ausserdem nur die combinirten vieratomigen $\overset{vi}{R}$ und in sehr seltenen Fällen die einfachen drei- und vieratomigen Elemente basische Oxyde geben, während umgekehrt zur Entstehung von Säuren nur die höchsten Atomwerthe (3, 4, 5, 6 u. s. w.) in Anspruch genommen werden.

Man hat immer das Manganoxydul als entschiedene Base bezeichnet, um auszudrücken, dass das zweiatomige Mangan die Eigenschaften besitzt, welche zum Neutralisiren eines entsprechenden Säureradicales nöthig sind. Die sechsatomige Mangansäure ist eine entschiedene

---

*) „Lange Zeit nahm man ohne Widerspruch an, die Zersetzung einer Verbindung AB durch einen Körper C könne eingeleitet werden unter Mitwirkung der prädisponirenden Verwandtschaft, welche ein gleichzeitig vorhandener Körper D ausübt. Jetzt sind die meisten Chemiker der Ansicht, ein Körper könne nur Verwandtschaft äussern zu einem bereits bestehenden, nicht zu einem, der sich erst noch bilden soll, und also auch keine s. g. prädisponirende Verwandtschaft ausüben; für die Zersetzungen, zu deren Erklärung man früher die Annahme prädisponirender Verwandtschaft als ausreichend betrachtete, geben oder suchen die meisten Chemiker andere Erklärungen". Vergl. Handw. der Chem. IX, 236 (1864).

„Diese vage Vorstellung von einem prädisponirenden Vereinigungsstreben ist bloss durch die Binärtheorie veranlasst; sie ist durch nichts gerechtfertigt." (Hiller's Lehrb. S. 173.)

Unsere Vorgänger wussten überhaupt nichts Besseres zu thun, als auf die Ergebnisse der Erfahrung genau Acht zu geben. Wir unsererseits sind viel klüger geworden. Wir stellen logische Regeln auf und streichen die Namen, wenn sie Begriffe ausdrücken, welchen unsere Regeln nicht recht entsprechen wollen.

Säure. Das Oxyd MnO^2 nannte Berzelius Superoxyd, um dadurch anzudeuten, dass der Sauerstoffgehalt zu hoch ist, um die Eigenschaften einer Base zu erlauben. Das Radical MnO im Superoxydhydrate ist electrochemisch (um auch diesen veralteten Namen schon jetzt zu benutzen) zu indifferent, um einerseits ein bestimmt saures, andererseits ein bestimmt basisches Radical zu sättigen. Wirken derartige Radicale kräftig ein, so giebt es keinen anderen Ausweg als den, dass das Radical des Superoxydes zu Mn oder zu MnO^2, oder, mit anderen Worten, das vieratomige Metall $\overset{IV}{Mn}$ zum zweiatomigen $\overset{II}{Mn}$, oder zum sechsatomigen $\overset{VI}{Mn}$ übergeht.

Wir sehen also das Mangansuperoxyd $\overset{IV}{Mn}O^2$ bei der blossen Einwirkung von Hitze unter Verlust von Sauerstoff in das salzartige Oxydoxydul $\overset{II}{Mn}.O^2.\overset{VI}{Mn}O^2(=Mn^3O^4)$ sich verändern. Erhitzen wir mit Schwefelsäure, so wird noch mehr Sauerstoff frei, und wir erhalten das Salz $\overset{II}{Mn}.O^2.SO^2$. Erhitzen wir endlich mit Alkalien, so wird Sauerstoff, von wo es nur möglich, aufgenommen, und das Salz $K^2.O^2.\overset{VI}{Mn}O^2$ gebildet.

Das Gesetz der prädisponirenden Verwandtschaft oder, wenn wir uns lieber so ausdrücken wollen, das Gesetz des Strebens zur Bildung von salzartigen Verbindungen ist allgemein gültig und leidet überhaupt keine Ausnahme, wo nur die äusseren Umstände und die Eigenschaften der Elemente der Art sind, dass von dahin führenden Wirkungen die Rede sein kann. Es hat uns dieses allgemeine Streben sogar die einatomigen Salzbilder als mehratomig wirkende Elemente kennen gelehrt, uns mit der Wismuthsäure bekannt gemacht, uns das erste Mal die Möglichkeit gezeigt, aus dem Bereiche der einfachen Alkoholradicale zu der Reihe der fetten Säuren zu gelangen. Das ganze Gebiet der Chemie bietet uns Beispiele dieser Art.

190. Der wechselnde Atomwerth der Elemente giebt uns ferner die einfache Erklärung des „Verhaltens der Superoxyde gegen Chlorwasserstoff“, ein Verhalten, worüber die Theorie der zusammengeketteten Sauerstoffatome uns gar keinen Aufschluss giebt. Allerdings müssen wir dem ganz verschiedenen Verhalten der verschiedenen Superoxyde Rechnung tragen.

Ist wirklich das Mangansuperoxyd $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$, und dem zu Folge auch das Bariumsuperoxyd (es muss hier diese Formel bei weitem mehr berechtigt erscheinen) $\overset{\text{II}}{\text{Ba}}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$, so lässt sich keine Ursache auffinden, weshalb beim Ueberführen in die Haloidverbindungen $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}Cl^2$ und $\overset{\text{II}}{\text{Ba}}Cl^2$ hier freies Chlor, dort Wasserstoffsuperoxyd als Nebenproduct bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure erhalten wird.

Suchen wir nach unserer Weise dieses scheinbar so ganz eigenthümlich abweichende Verhalten zu erklären, so müssen wir uns erstens die nahen Beziehungen zwischen Amphid- und Haloidverbindungen ins Gedächtniss rufen. Die Amphid- und Haloidsäuren, z. B. $H.O.NO^2$ und HCl, die Amphid- und Haloidsalze, z. B. $Ba.O^2.2NO^2$ und $Ba.Cl^2$, sind nur Variationen desselben Themas. Wie also die Sauerstoffsäuren zur Bildung eines basischen Oxydes prädisponirend wirken, so müssen auch die Haloidsäuren zum Erniedrigen des Atomwerthes überhaupt prädisponiren, also ein wenig ausgeprägt vieratomiges Metall zweiatomig wirken lassen. Die alte Regel, dass die Haloidverbindungen den Oxyden entsprechen, kann also nur in Bezug auf die basischen Oxyde eine allgemeinere Gültigkeit haben. Wir wissen gar wohl, dass hier und dort auch höhere Haloidverbindungen existiren, z. B. PCl^3, PCl^5, $SiCl^4$, $TaCl^5$, WCl^6 u. s. w. Doch gehen diesen, den Säuren und Superoxyden entsprechenden Verbindungen die allgemeinen Eigenschaften der Salze vollkommen ab. Sie sind, beinahe ohne Ausnahme, wenig beständige, verdampfbare, öfters flüssige oder sogar gasförmige Körper, besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie durch Wasser überhaupt sehr leicht zersetzt werden; während die Chloride, sogar die sechsatomigen, wie $FeCl^6$, welche basischen Oxyden entsprechen, aus Wasser, wenn sie sich darin lösen, unzersetzt krystallisiren, ausserdem auch, wenn sie verdampfbar sind, normale Dämpfe geben.

Es bietet uns jetzt keine Schwierigkeit mehr, die wahrscheinliche Ursache des verschiedenen Verhaltens des Barium- und Mangansuperoxydes aufzufinden. Die Vieratomigkeit tritt beim Mangan bestimmter hervor. Wenden wir Alkohol statt Wasser bei Zersetzung mit Chlorwasserstoff an, so wird die Entstehung des vier-

atomigen Chlorides ausser Zweifel gesetzt. Unter gewöhnlichen Umständen wird dieses Chlorid ungemein leicht zersetzt unter Entstehung des salzartigen Chlorürs. Die Reaction lässt sich also, wie es auch gewöhnlich in unseren Lehrbüchern geschieht, in zwei besondere Stadien vertheilen, nämlich erstens in die der Entstehung, zweitens der Zersetzung des vieratomigen Superchlorides:

$$1)\ \overset{IV}{Mn}O^2 + 4HCl = \overset{IV}{Mn}Cl^4 + 2H^2O$$

$$2)\ \overset{IV}{Mn}Cl^4 = \overset{II}{Mn}Cl^2 + Cl^2.$$

Wo immer ein Oxyd mit Chlorwasserstoff Chlor entwickelt, bildet sich im ersten Stadium der Einwirkung das entsprechende, aber sehr unbeständige Chlorid.

Das stark positive Barium dagegen kann nur in Verbindung mit Sauerstoff und ähnlichen Elementen vieratomig auftreten, ganz so wie z. B. das entschieden negative Chlor nur bei Gegenwart von Sauerstoff fünf- und siebenatomig wirkt, der Schwefel wenigstens um sechsatomig zu wirken die Gegenwart von Sauerstoff erfordert. Ein vieratomiges Bariumchlorid existirt also gar nicht. Die Säure ruft unmittelbar die Zweiatomigkeit hervor. Es können, demgemäss, nur zwei Atome Chlorwasserstoff bei der Reaction ins Spiel treten, was aber zur Folge haben muss, dass, wegen des ein für allemal gegebenen Strebens nach vollkommener Sättigung der chemisch wirkenden Atome, der freigewordene Wasserstoff des HCl sich mit der ganzen Menge des aus dem BaO^2 entlassenen Sauerstoffs vereinigt, d. h. statt Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet.

$$\overset{IV}{Ba}O^2 + 2HCl = \overset{II}{Ba}Cl^2 + H^2O^2.$$

Noch vollständiger erklärt sich die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes, wenn man mit Berzelius (Lehrb. I, 452) darauf Rücksicht nimmt, dass die Bariumverbindung in Form von Hydrat der Einwirkung der Säure dargeboten wird. Es wäre dann keine eigentliche Oxydation, sondern ganz einfach eine Verbindung der freigemachten beiden OH:

$$\overset{IV}{Ba}O.\genfrac{}{}{0pt}{}{O.H}{O.H} + 2HCl = \overset{II}{Ba}Cl^2 + H.O.H + H.O.O.H.$$

Eine genügendere Erklärung von der Bildung des Superoxydes lässt sich schwierig auffinden. Man sieht, warum nicht, wie aus dem Kaliumsuperoxyde, der Sauerstoff in freiem Zustande abgeschieden wird. Doch steht andererseits der Unterschied zwischen Mangan- und Bariumsuperoxyd bei Einwirkung von Salzsäure augenscheinlich mit diesem Umstande in keinem Zusammenhange. Das Mangansuperoxydhydrat giebt freies Chlor ebensowohl wie der wasserfreie Braunstein.

191. Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass die Wasserstoffverbindung H^2O^2 möglich ist. Sie hat uns aber auch zur Genüge gezeigt, dass wir sie ohne Bedenken als anormal betrachten können.

Wenige Körper zeichnen sich durch Zersetzbarkeit so besonders aus, wie das Wasserstoffsuperoxyd. Es zersetzt sich in concentrirter Lösung allmählich von selbst und beim Erhitzen auf 100° sogar explosionsartig. Fein zertheilte Metalle, verschiedene Oxyde und Superoxyde bewirken mehr oder minder heftige Zersetzung, die sich auch hier bis zur Explosion steigern kann. Will man die Unbeständigkeit als das besondere Merkmal der Superoxyde ansehen, so hat man freilich in diesem Falle mit einem wahren Superoxyde zu thun.

192. Brodie (Ann. Chem. Pharm. CVIII, 79; CXXIX, 282) hat uns die organischen Derivate des Wasserstoffsuperoxydes kennen gelehrt, d. h. die interessante Thatsache nachgewiesen, dass nicht nur der Wasserstoff selbst, sondern auch seine organischen chemisch gleichwerthigen Stellvertreter auf ganz einerlei Weise übersättigte Sauerstoffverbindungen bilden können. Wirkt statt Chlorwasserstoff Chlorbenzoyl oder Chloracetoyl, oder wirken, was hier gleichbedeutend sein muss, die Säureanhydride auf Bariumsuperoxyd ein, so entsteht das entsprechende Benzoyl- oder Acetoylsuperoxyd:

$$\overset{IV}{Ba}O^2 + 2\overline{Bz}Cl = \overset{II}{Ba}Cl^2 + \overline{Bz}^2O^2.$$

$$\overset{IV}{Ba}O^2 + 2\overline{Ac}^2O = \overset{II}{Ba}.O^2.\overline{Ac}^2 + \overline{Ac}^2O^2.$$

Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind, je nach der verschiedenen Natur des Radicals, verschieden. So kann das Benzoylsuperoxyd in schönen Krystallen erhalten werden, die Acetoylverbindung ist eine zähe Flüssigkeit. Die mehr oder minder leichte Zersetzbarkeit zeichnet sie vor den gewöhnlichen organischen Körpern gemeinschaftlich aus. So zersetzt sich jenes, „wenn es etwas über den Siedpunkt des Wassers erhitzt wird, unter schwacher Explosion.“ „Ein Tropfen des Acetoylsuperoxydes explodirt, auf einem Uhrglase erhitzt, eben so heftig wie Chlorstickstoff; es bleicht Indiglösung wie Chlor“ u. s. w. Und doch sind beide Körper scheinbar ganz gewöhnliche Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff: $C^{14}H^{10}O^4$ und $C^4H^6O^4$.

Es muss hier ein Fall vorliegen, wo die Lagerung der Atome anormal ist, die Sättigung gewissermaassen unnatürlich, ein Fall endlich, wo schon die Eigenschaften der Verbindung die Annahme veranlassen können, dass der überschüssige Sauerstoff theilweise nach Art einer Kette sich selbst binde.

Eine solche Annahme ist aber hier nicht nur berechtigt, die rein atomistischen Verhältnisse machen sie unerlässlich.

Zwei Atome eines einatomigen Radicals können nicht zwei Atome eines zweiatomigen vollständig binden. $\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}^2$ kann nicht durch $\overset{\shortmid}{\mathrm{H}}^2$, $\overset{\shortmid}{\mathrm{Ac}}^2$, $\overset{\shortmid}{\mathrm{Bz}}^2$ gesättigt werden; noch weniger $\overset{\shortmid}{\mathrm{H}} + \overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}$ ein chemisches Ganze bilden.

Wie die alte empirische Formel von Berzelius (H^2O^2) die allein richtige ist, so muss die von Wurtz gegebene rationelle Formel des Wasserstoffsuperoxydes unbedingt richtig sein. Er hat dadurch die Möglichkeit einer solchen Verbindung nachgewiesen, andererseits ihre Eigenschaften hinreichend erklärt.

Wir schreiben also das Wasserstoffsuperoxyd: $\dot{\mathrm{H}}.\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}.\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}.\mathrm{H}$ oder , das Acetoylsuperoxyd $C^2H^3\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}.\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}.\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}.C^2H^3O$, entsprechend den normalen Amphidverbindungen, dem Wasser $\mathrm{H}.\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}.\mathrm{H}$, dem Essigsäureanhydrid $C^2H^3O.\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}.C^2H^3O$.

Bei Erhöhung der Temperatur, bei Zutritt eines Körpers, der auf irgend eine Weise Sauerstoff aufnehmen kann, ja sogar ohne nachweisbare chemische Ursache, z. B. in Berührung mit edlen Metallen, zersetzen sich Verbindungen dieser Art. Die Kette wird zerrissen, weil der Sauerstoff nicht zu denjenigen mehratomigen Radicalen gehört, bei welchen die Kettenbildung die normale ist.

Es sind, meines Wissens, von den besser bekannten zweiatomig wirkenden Elementen sehr wenige, welche in bemerkenswerthem Grade (obgleich immer nicht so wie der vieratomige Kohlenstoff) durch diese Eigenschaft kettenweise sich selbst zu binden auszeichnen, wie vor allem der Schwefel, vielleicht das Blei und das Quecksilber. Es ist aber hier noch nicht der Ort, in irgend eine nähere Erörterung dieser und ähnlicher Fragen einzugehen.

Wie Wurtz für die Superoxyde des Wasserstoffs, des Mangans und des Bariums einerlei Formeln aufgestellt hat, so scheint allerdings die Ansicht ziemlich allgemein obzuwalten, dass diese Körper

demselben allgemeinen Typus angehören. So lässt z. B. Brodie, indem er das erste Mal die Entdeckung seiner merkwürdigen Superoxyde ankündigt, diese Körper „im System der Verbindungen der organischen Radicale dieselbe relative Stellung einnehmen, welche den Hyperoxyden des Wasserstoffs, des Bariums und Mangans im System der Verbindungen dieser Elemente zukommt“, also ohne einen bestimmten Unterschied zwischen den genannten anorganischen Superoxyden anzunehmen.*)

Zu dem, was ich im Vorigen, um meine abweichende Meinung zu begründen, angeführt habe, will ich nur Folgendes hinzufügen: Wenn man wirklich mit Recht die Körper BaO^2, MnO^2 und H^2O^2, ganz so wie die Verbindungen BaO, MnO und H^2O als Körper desselben chemischen Baues zusammenfasst, wie erklärt sich, dass die äusseren Umstände, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes einleiten, auf das Mangan- und Bariumsuperoxyd ohne Wirkung sind? (Eine sehr starke Glühhitze kommt natürlicherweise hier nicht in Betracht.) Warum wird das Wasserstoffsuperoxyd durch dasselbe Mittel gegen Zersetzung geschützt, welches beinahe einzig unter den chemisch wirksamen das Mangan- und Bariumsuperoxyd zur Sauerstoffabgabe bringt, nämlich durch die Gegenwart von starken Säuren?

193. Man könnte gegen meine Auffassung der Superoxyde einwenden, dass man mit ganz demselben Recht, wie aus dem BaO^2 die Vieratomigkeit des Bariums, wie aus dem Cl^2O^7 die Siebenatomigkeit des Chlors, so auch aus dem H^2O^2 die Zweiatomigkeit des Wasserstoffs herleiten könnte. Ich würde eine solche Einwendung vollkommen berechtigt finden, wenn einerseits die Eigenschaften des H^2O^2 für eine normale atomistische Zusammensetzung sprächen und wenn uns nicht andererseits die Entdeckung Brodie's bekannt wäre. — Die bisher nicht berührten allgemeinen Gesetze der Atomigkeit sollen auch hier nicht zu Rathe gezogen werden.

Wie die organischen Superoxyde in der entsprechenden Wasserstoffverbindung ihre natürliche Erklärung gefunden haben, so haben auch jene ihrerseits zur näheren Kenntniss des Wasserstoffs wesent-

*) Auf die Ansichten von H. L. Buff (Grundlehren der theoretischen Chemie, Erlangen 1866, 61 u. f.) werde ich im folgenden Abschnitt Rücksicht nehmen.

lich beigetragen. Die Einatomigkeit des Acetoylradicales ist ausser Zweifel gesetzt, sobald wir dessen Beziehung zum vieratomigen Kohlenstoff kennen gelernt haben. Von einer Zweiatomigkeit des Wasserstoffs in der Verbindung H^2O^2 kann dann ebenso wenig die Rede sein. Die Existenz des Superoxydes giebt keinen Anlass mehr an der Einatomigkeit des Elementes zu zweifeln.

Die Entdeckung Brodie's hat uns den letzten, noch fehlenden Beweis geliefert, dass der Wasserstoff unter den einatomigen Elementen ganz denselben Platz einnimmt, wie der Sauerstoff unter den zweiatomigen. Die Atomwerthe wechseln bei diesen Elementen wenigstens nicht.

194. Ich habe hiermit meine Auseinandersetzung von der Entwicklung und der wahren Bedeutung des Atomicitätsbegriffes zu Ende geführt.

Es war mir dabei nicht darum zu thun, kurz und gut meine eigene Auffassung des wichtigen Gegenstandes darzulegen. Ich musste sie vor allem gegen die Auctorität der grossen Mehrzahl der Chemiker unserer Zeit durch thatsächliche Gründe zu vertheidigen und aufrecht zu halten suchen. Ich fand mich deshalb genöthigt hier und da auf Detailuntersuchungen einzugehen, und verschiedene theoretisch wichtige Fragen, die mit der Hauptfrage in mehr oder weniger nahem Zusammenhang standen, zu berühren. Eine weit grössere Ausführlichkeit, als unter anderen Umständen nöthig gewesen wäre, war die natürliche Folge.

Ich habe beweisen wollen, was ich von Anfang an als gegeben annahm, dass die von Alters her bekannten anorganischen Verbindungen als wahre Ausdrücke des Atomwerthes der betreffenden Elemente angesehen werden müssen, und dass dieser Atomwerth am sichersten und vollständigsten aus den Sauerstoffverbindungen abgeleitet wird, weil kein anderes Element wie dieses beinahe über das ganze Gebiet der Chemie seine Verbindungsfähigkeit ausdehnt.

Ich habe gegen Kekulé das Dalton'sche Gesetz der multiplen Proportionen in seiner ursprünglichen, der nackten Erfahrung entnommenen Einfachheit bewahren, und dessen vollkommene Identität mit dem, was wir jetzt Atomicitätsgesetz nennen, behaupten wollen; gegen Kekulé, Odling und Hofmann habe ich weiter den beschrän-

kenden Einfluss der einseitigen Typenlehre nachweisen müssen, den sie ausübt, wenn man ihr zu Danke alles ohne Ausnahme, was sich nicht in die vier Wasserstofftypen einzwängen lässt, molecular auffasst und somit auch in zahlreichen Fällen eben das aus der älteren Theorie entlehnt, was man in Bezug auf die einfacheren Verbindungen an dieser älteren Betrachtungsweise fehlerhaft und der jetzigen Entwicklung der Wissenschaft hinderlich hat finden wollen. Kurz, ich habe mich genöthigt gesehen gegen die Vertreter der einseitigen Typentheorie die Berechtigung der atomistischen Auffassung zu vertheidigen. Ich habe endlich, was allerdings hiermit nahe zusammenhängt, auch gegen die Auctorität von Wurtz auftreten müssen, um meine Beweise dafür zu führen, dass die von ihm gegebene unbedingt richtige Definition des Atomicitätsbegriffes eine viel grössere Tragweite besitzt, als er es bis jetzt zugeben zu dürfen geglaubt hat. Ich habe durch thatsächliche Gründe zu beweisen gesucht, und zwar wurde dieses meine ohne Frage wichtigste Aufgabe, dass auch die Sauerstoffverbindungen, deren genaue Kenntniss der älteren Theorie immer die Hauptsache war, mit sehr wenigen Ausnahmen (das Wasserstoffsuperoxyd und die abgeleiteten Körper einerlei Natur) ganz denselben atomistischen Bau besitzen müssen, wie die Verbindungen mit Wasserstoff und Chlor, d. h. mit anderen Worten, dass auch die Zahl der Sauerstoffatome einer Verbindung unerlässlich von der inneren Natur oder von der Atomigkeit des Elementes, woran sie gebunden sind, abhängt; dass also bei der Feststellung des Atomwerthes die Sauerstoffverbindungen ebenso bestimmt maassgebend sein müssen, wie die Verbindungen der einatomigen Radicale.

Es mögen endlich einige Beispiele angeführt werden, um die Resultate, zu denen ich durch meine Darstellung gelangen wollte, noch einmal kurz zusammenzufassen:

Bei Kenntniss der Chlorverbindungen Cl^2O, Cl^2O^3, Cl^2O^5, Cl^2O^7, müssen wir zu der Folgerung berechtigt sein, dass das Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenatomig wirken könne; die Formeln MnO, Mn^3O^4, Mn^2O^3, MnO^2, MnO^3, Mn^2O^7 lassen sich gemäss der neueren atomistischen Auffassungsweise auch folgendermaassen lesen: das Mangan wirkt mit seinem einfachen Atome zwei-, vier- und sechsatomig, mit zwei Atomen sechs- und vierzehnatomig, mit drei Atomen achtatomig u. s. w. „Das Gesetz der Atomigkeit ist

nur ein veränderter Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen."

195. Wir haben bis hierher dieses Gesetz der wechselnden Atomigkeit als einfaches Ergebniss der Erfahrung kennen gelernt. Indem wir im Folgenden die electrochemischen Verhältnisse studiren, wird uns Gelegenheit geboten, auch die tiefer liegenden Bedingungen dieses wichtigen Gesetzes aufzusuchen. Die wechselnde Sättigungscapacität ist eine Grundeigenschaft der Atome.

Vierter Abschnitt.

Der electrochemische Gegensatz.

196. Wie schon aus meinen früheren Andeutungen erhellt, trage ich, entgegen der herrschenden Ansicht, kein Bedenken, mit Berzelius als meine bestimmte Ueberzeugung auszusprechen, dass die electrochemische Kraft angenommen werden muss, wofern wir nicht ein für allemal auf jeden Versuch einer allseitigen Erklärung der chemischen Erscheinungen Verzicht leisten wollen.

Die atomistische Kraft, welcher zu Folge jedes materielle Atom mit einer gewissen Menge chemischer Verwandtschaft sich mit anderen Atomen zu verbinden strebt, reicht für sich allein nicht hin, die Verbindungserscheinungen zu erklären. Richtig aufgefasst, würden wir in ihr das untrügliche Maass des Quantitativen der Verbindungen besitzen. Aber die nicht minder wesentliche qualitative Seite der Erscheinungen wird vollkommen unerklärt bleiben, wenn wir uns nicht zutrauen, neben dieser Kraft oder vielmehr als eine besondere Aeusserung von derselben Eigenschaft der Materie, noch eine andere, bei den Verbindungen wirksame Kraft anzunehmen.

Wir bewahren für diese besondere Kraft den von Berzelius gebrauchten Namen, sowohl weil er der einzige ist, welcher uns zu Gebote steht, da der Begriff, der damit bezeichnet werden soll, im Lehrgebäude der Typentheorie jeder Analogie entbehrt; wie auch andererseits, weil er ohne Frage der angemessenste ist. Denn jetzt wie früher ist Grund vorhanden, durch den Namen an den nahen

Zusammenhang zwischen den chemischen Erscheinungen und den physikalisch-electrischen zu erinnern.

197. Es ist schwierig zu entscheiden, wann und durch wen die electrochemische Theorie von Berzelius eigentlich als widerlegt betrachtet wird, wenn nicht das absolute Verdammungsurtheil, welches von den ältesten Urhebern der Typentheorien über sie ausgesprochen wurde, für sich allein als genügender Beweis ihrer vollständigen Bedeutungslosigkeit angesehen werden soll. Wie durch stillschweigende Uebereinkunft ist man allmählich so weit gekommen, dass nunmehr von Widerlegung ebensowenig die Rede ist, wie von Beweisen eines Axiomes. Die Annahme der electrochemischen Kraft wird für eine misslungene Hypothese gehalten, mit welcher man nichts weiter zu schaffen hat, und gehört nach dieser Auffassung einem überwundenen Standpunkte der Wissenschaft an.

Es ist nicht ohne Interesse zu beobachten, wie es nur allmählich gelungen ist, sich vom Befangensein in den unmodischen electrochemischen Hypothesen loszumachen. In Gerhardt's Traité de Chimie organique begegnen wir noch den Ausdrücken electronegativ und electropositiv, ohne dass die Gültigkeit dieser Bezeichnungen bestimmt geleugnet wird. In den neueren Lehrbüchern von Limpricht, Strecker u. a. werden, aus Mangel von besseren, die Namen positiv und negativ gebraucht als eine Art Entlehnung aus früherer Zeit. Kekulé endlich, der in seiner historischen Einleitung die älteren Ansichten ausführlich genug behandelt, um auch einer besonderen Erwähnung der electrochemischen Hypothese Raum geben zu können, ist schon so weit gekommen, dass es ihm mit den Ausdrücken chlorähnlich und metallähnlich gelungen ist, alles zu vermeiden, was möglicherweise daran hätte erinnern können.

Schwerer hielt es, die Benennungen Säure und Base zu vermeiden, obgleich auch diese in einem allzu nahen Zusammenhange mit Berzelius Lehrsätzen standen, als dass man nicht hätte versuchen sollen, wo möglich auch sie los zu werden. Der Versuch ist doch auf einige allgemeine Andeutungen über die nahen Beziehungen zwischen Säure und Basis beschränkt geblieben, wahrscheinlich weil diese Benennungen zu allgemein angenommen sind, als dass andere bessere, statt ihrer eingeführt, einige Aussicht auf Anerkennung gehabt hätten.

Indessen giebt man sich alle Mühe, die Leser zu überzeugen, dass „Säure und Basis keine scharf getrennten Begriffe sind".

„Wenn man die dem Typus H^2 und dem Typus H^2O zugehörenden Verbindungen in Reihen ordnet, in welchen die Verbindungen des Chlors am einen, die des Kaliums am andern Ende stehen und die übrigen nach der grösseren oder geringeren Aehnlichkeit mit einem der beiden angeordnet sind, so findet man, dass die Endglieder und die ihnen nahestehenden Substanzen in ihren Eigenschaften förmlich contrastiren, dass die in der Mitte der Reihen stehenden Substanzen alle Arten von Uebergängen zeigen; sie können weder bestimmt für Säuren noch für Basen gehalten werden. Man überzeugt sich so, dass „Säure" und „Basis" in keiner Weise scharf zu trennende Begriffe sind."

Ohne auf irgend eine Weise die Richtigkeit dieses Schlusses beeinträchtigen zu wollen, möge es mir doch erlaubt sein, zu fragen, wo in der Natur es wohl ein Gebiet giebt, auf welchem nicht verschiedene Arten von Uebergängen aufzuweisen wären?

Wir ordnen in eine Reihe die verschiedenen Farbennüancen, die wir auf künstlichem Wege durch Mischen von Schwarz und Weiss in ungleichem Verhältniss hervorbringen können, von dem ungemischten Schwarz bis zum reinsten Weiss. Die Endglieder contrastiren förmlich, während die der Mitte weder als bestimmt schwarz noch als bestimmt weiss bezeichnet werden können. Wir überzeugen uns leicht, dass Schwarz und Weiss nicht scharf getrennte Begriffe sind, q. e. d.

Heben wir aus der Reihe in ungefähr demselben Abstande von den beiden Endpunkten, aber nicht allzu nahe der Mitte, zwei Farbennüancen heraus, und betrachten sie, neben einander gelegt, für sich, so werden wir finden, dass der Contrast zwischen ihnen viel schärfer als früher hervortritt. Vielleicht könnten wir sogar versucht sein, ohne weiteres die eine schwarz, die andere weiss zu nennen.

Noch bestimmter tritt diese Abhängigkeit von der gegenseitigen Beziehung bei den verschiedenen Arten von Säuren und Basen hervor; Zinnoxyd hat in seiner Verbindung mit Schwefelsäure ebenso gewiss den Charakter einer Basis, wie es im zinnsauren Kali den einer Säure hat.

Dass der Gegensatz bei der Mehrzahl der sauren und basischen Körper ganz und gar relativ ist, könnte sogar Berzelius Theorie zur besonderen Stütze dienen.

Der electrochemische Gegensatz zwischen Säure und Basis bleibt der Hauptsache nach derselbe, sei es, dass wir mit Berzelius nach den älteren electrochemischen Ansichten in den salzartigen Verbindungen die wasserfreie Säure und Basis an und für sich wirkend annehmen, sei es, dass wir mit Kolbe auch in den Säuren die besondere electrochemische Wirkungsart dem Radicale anrechnen, ja sogar, wenn wir uns der neueren Anschauungsweise gänzlich anschliessen und dem zweiatomigen Sauerstoff die Rolle des Binders zuerkennen. Wir mögen essigsaures Kali: $(KO)+, -(C^4H^3O^3)$

oder (KO)+, —($C^4H^3O^2$.O) oder $\overset{+}{K}.\overset{-+}{O}.\overset{-}{C^2H^3O}$ schreiben; in dem einen Falle, wie im anderen ist der electrochemische Gegensatz unverkennbar vorhanden.

Hiermit erledigt sich, was Kekulé gegen „die electrochemische Hypothese" (Lehrb. I, 62) anführt:

„Es ist befremdend, dass sie jetzt, nachdem das Hypothetische ihrer Grundlage und das Nichtübereinstimmen mit den einfachsten Thatsachen so häufig nachgewiesen worden ist, noch immer Anhänger hat; befremdend ist es namentlich, dass einzelne ihrer Anhänger sie geradezu zu einem Glaubensartikel erhoben haben, über dessen Begründetsein sie in keiner Weise Betrachtungen anzustellen sich veranlasst finden. Das selbstbefriedigte und absprechende Auftreten der electrochemischen Theorie macht es nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass selbst die am häufigsten und merkwürdigerweise noch in neuester Zeit gebrauchte Argumentation — als zerfiele das schwefelsaure Kali bei electrolytischer Zersetzung in SO^3 und KO — gerade die Auffassung dieses Vorganges ist, welche nachgewiesenermaassen mit den Thatsachen im Widerspruch steht."

Die mangelhafte Deutung einer einzelnen Erscheinung, auf welchem Gebiete es auch sein mag, reicht an und für sich niemals hin, um die Unrichtigkeit der allgemeinen Grundanschauung, von deren Anwendung sie ein besonderes Moment war, unwiderruflich darzulegen. Wir können bei besserer Kenntniss der inneren Lagerung der Atome die Amphidverbindungen anders formuliren als früher. Die electrochemische Hypothese, oder die Annahme einer die Materie beherrschenden Kraft des Gegensatzes erleidet dadurch keinen Eintrag.

198. Man hielt das Todesurtheil über die electrochemische Theorie für gefällt, sobald als Dumas und Laurent ihre Substitutionstheorie ankündigten.

Es war dargethan, dass der Wasserstoff Atom für Atom vom electronegativen Chlor substituirt werden könne, und dass somit zwei ihren Haupteigenschaften nach so verschiedene Körper in den Verbindungen dieselbe chemische Rolle spielen können.

Ich möchte der Letzte sein, die bedeutungsvollen Folgen der Entdeckung der Trichloressigsäure und ähnlicher Substitutionsproducte zu bestreiten. Es hat diese Entdeckung dem gründlicheren und tiefgehenden Studium der Wirksamkeit der Verbindungsgesetze den Weg gebahnt; sie hat uns möglich gemacht, in der eigenen Natur der Elemente die letzten Ursachen dieser Gesetze aufzusuchen; sie hat uns die Bedeutung eines mehratomigen Elements, den Einfluss der Lage der einzelnen Atome ausserhalb des Radicals und an verschiedenen Stellen innerhalb desselben wahrnehmen und

würdigen gelehrt, sie hat dem Radicalbegriff Festigkeit gegeben; in einem Worte, sie hat diese schnelle Entwicklung der Wissenschaft, deren Zeugen wir gewesen sind und welche zu ahnen sogar für Berzelius vor einigen Jahrzehenden unmöglich war, vielleicht mehr als alles andere gefördert.

Aber nichts desto weniger ist es mir immer schwer gewesen einzusehen, warum die Kenntniss von Körpern von der Constitution der Trichloressigsäure uns zwingen sollte, den electrochemischen Gegensatz aus dem Systeme zu streichen, als wäre dessen Annahme nach jener Entdeckung nicht mehr zu rechtfertigen.

Die Trichloressigsäure ist in vieler Hinsicht der Essigsäure unähnlich, sie ist ein fester, krystallisirender Körper, eine stärkere Säure, u. s. w.; doch hielt man es für hinlänglich bewiesen, dass sie der Hauptsache nach derselbe Körper sei, da beide Säuren und beide gleichartig zusammengesetzt sind. Dieses ist aber auch der Fall mit der Schwefelsäure und Chromsäure, der Chlorsäure und Salpetersäure, der Phosphorsäure und Arsensäure, ohne dass man sich dadurch veranlasst gefunden hat anzunehmen, der Schwefel und das metallische Chrom, das Chlor und der Stickstoff seien electrochemisch identisch oder müssten überall dieselbe Rolle spielen.

Melsens Versuche zeigten, dass das Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann, so dass Essigsäure wiederhergestellt wird. Man blieb nicht dabei stehen, daraus das wichtige Resultat zu ziehen, dass dieselbe Constitution den beiden Säuren zuerkannt werden müsse; eine Folgerung, auf die einzugehen selbst Berzelius sich bald veranlasst fand. Es wurde für ungereimt angesehen, eine electrochemische Verschiedenheit des Chlors und des Wasserstoffs vorauszusetzen. Eine solche Wiederherstellung eines Körpers aus einem anderen, der ursprünglich aus jenem hervorgegangen, war doch ein aus der anorganischen Chemie zu wohlbekanntes Factum, als dass man daraus diesen Schluss hätte ziehen dürfen.

Es war bereits bekannt, dass im Chlorkalium Quecksilber an die Stelle des Kaliums eingeführt werden kann, dass sich Quecksilberchlorid noch leichter in Chlorkalium umsetzen lässt und dass beide Verbindungen die Eigenschaften neutraler Salze zeigen, ohne dass man sich dadurch veranlasst gesehen hätte, die electrochemische Verschiedenheit der beiden Metalle zu bezweifeln.

Das Studium der anorganischen Chemie hat nie zu der Annahme führen können, dass das Chlor in electrochemischer Hinsicht im diametralen Gegensatze zu dem freilich, damit verglichen, unbedingt positiven Wasserstoff stehe.

Wenn wir, wie Kekulé die Verbindungen des Wasserstoff- und Wassertypus in eine fortlaufende Reihe ordnete, so die Elemente vom Chlor und Sauerstoff bis zum Kalium in eine Reihe bringen, so finden wir im Wasserstoff eines jener Mittelglieder, die von beiden Endpunkten eine ziemlich gleiche Entfernung einhalten.

Wasserstoff tritt in die Hydrate der Säuren, wie in die der Basen als Bestandtheil ein, in das KO,HO, wo HO nach dem herkömmlichen Gebrauche als negatives Glied zuletzt geschrieben wird, ebenso gut wie in die HO,NO^5. Hätte man zufällig früher und aus einer anderen Veranlassung, als es wirklich der Fall wurde, den jetzt mit so grosser Vorliebe gepflegten Substitutionsbegriff angewandt, so wäre nichts natürlicher gewesen, als KO,HO und KO,ClO, beide als verschiedene Arten von Salzen aufgefasst, zusammenzustellen, und ohne weiteres dieses als ein Substitutionsproduct des ersteren zu erklären, in welchem Chlor die Stelle des Wasserstoffs eingenommen habe und gewissermaassen dessen Rolle spiele.

Man that es nicht, eben weil man mehr auf Verschiedenheit der Eigenschaften als auf Aehnlichkeit der Zusammensetzung sah, weil das Hydrat des Alkalis und das der Säure sich jedes in seiner Weise ihren neutralen Salzen so wesentlich unähnlich zeigten, dass man für gut fand, sie in verschiedene Gruppen neben einander zu ordnen.

199. Man könnte hier einwenden, dass nicht von anorganischen Verbindungen die Rede ist, und dass Essigsäure und Trichloressigsäure doch beide Säuren sind, während allerdings das Kalihydrat durch den Eintritt des Chlors wesentlich verändert wird.

Wir wollen bei der bemerkten Verschiedenheit des organischen und anorganischen Gebietes einige Augenblicke verweilen, da wir in dieser Beobachtung das eigentlich Bedeutungsvolle für die Entdeckung der Substitutionserscheinungen finden. Der beziehungsweise so unbedeutende Einfluss des für den Wasserstoff in einen organischen Atomcomplex, wie in die Essigsäure, das Anilin, eingetretenen Chlors, deutete auf Verhältnisse hin, mit denen

man früher vollkommen unbekannt war. Ein neues Feld wurde dadurch der Forschung geöffnet, und über dem Eifer, dasselbe zu bearbeiten, vergass man, dass nicht die ganze Wahrheit der Wissenschaft darin verborgen liegen könne.

Das Studium der Substitutionserscheinungen hat vor allem dargethan, dass jedes chemische Element eine wesentlich verschiedene Rolle spielt, je nachdem es als Bestandtheil eines zusammengesetzten Radicals auftritt oder, wie Chlor in der Salzsäure und den Haloidsalzen, Sauerstoff und Schwefel in den Amphidverbindungen, sich ausserhalb des Radicals befindet. Es hat gezeigt, dass die mehratomigen Elemente, welche die Grundlage solcher Radicale abgeben, eigenthümlichen Verbindungsgesetzen unterworfen sind. In Folge dieser Gesetze kann ein einatomiges Element an ein mehratomiges gebunden sein, entweder so wie Chlor an Natrium im Kochsalze gebunden ist, oder aber so, dass es mit fast vollständigem Verluste seiner charakteristischen Eigenschaften gleichsam ganz in dem Atomcomplex aufgeht, dessen integrirender Bestandtheil es geworden ist. Wir wissen übrigens, dass nicht der Kohlenstoff allein diese merkwürdige Eigenschaft besitzt, und dass somit jene specielle Art von Substitution nicht auf die organische Chemie beschränkt ist. Sie ist im Gegentheil eine Eigenschaft, welche die mehratomigen Elemente überhaupt charakterisirt, wenn sie auch nirgends so bestimmt ausgeprägt hervortritt, wie beim Kohlenstoff und Stickstoff, welche gemeinsam mit Wasserstoff und Sauerstoff die unabsehbare Mannigfaltigkeit der organischen Substanzen bilden. Im Allgemeinen scheint diese Eigenschaft um so stärker entwickelt zu sein, je grössere Kraft das mehratomige Element besitzt, sich mit Wasserstoff zu verbinden, wie dieses bei C, N, P, As, Sb der Fall ist. Der Wasserstoff lässt sich wiederum leichter als jedes andere Element gegen andere einfache oder zusammengesetzte Radicale austauschen. Dieser ungewöhnlich festen Verbindungsform können wir auch die vielen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche als Radicale der anorganischen Säuren angenommen werden, zurechnen, wenn gleich die eigenthümliche Stellung des Sauerstoffs, in Folge seines vollständigen Mangels an charakteristischen Reactionen, nicht mit chemischen Mitteln nachgewiesen werden kann. Wir wissen doch, dass dieses Kopp auf physikalischem Wege gelungen ist, wenn anders Schlüsse von den

organischen Säureradicalen auf die Constitution der entsprechenden anorganischen Verbindungen erlaubt sind.

Vollkommene Seitenstücke solcher organischen Substitutionsproducte gehören indess in der anorganischen Chemie zu den äusserst seltenen Ausnahmen. Als Beispiel eines solchen unverkennbaren Analogons der Trichloressigsäure mag hier das Chloromolybdänradical erwähnt werden. Besserer Vergleichung halber betrachten wir die Chlorverbindungen des eben genannten Radicals und des Chloracetyls. Nach den empirischen Formeln, C^2OCl^4 und Mo^3Cl^6, werden wir ohne Kenntniss jener eigenthümlichen Verbindungsform annehmen, dass bei der Behandlung mit Kalihydrat im ersteren Falle vier, im letzteren sechs Atome Chlorkalium entstehen, wenn wir anders hätten Gründe finden können, die einfache Formel $MoCl^2$ zu verdreifachen. Die Erfahrung lehrt nun, dass hier zwei, dort ein Atom KCl entstehen, während sich einerseits ein gut charakterisirtes Kalisalz $K.O.C^2OCl^3$ bildet, andererseits wenigstens eine vollständige Lösung der sonst in Wasser wie in den stärksten Sauerstoffsäuren unlöslichen Verbindung eintritt, in welcher Auflösung wir begründete Befugniss haben, das Vorhandensein des Kalisalzes $K^2.O^2.Mo^3Cl^4$ anzunehmen, wenn es gleich nicht in fester Form erhalten werden kann. Wenn wir aus dieser Lösung durch Kohlensäure oder Essigsäure das entsprechende Hydrat $Mo^3Cl^4.O^2.H^2$ ausfällen, den Niederschlag wieder in Kalilauge lösen und dann Salpetersäure in grossem Ueberschuss schnell hinzufügen, um uns auf diesem Wege eine saure Lösung des sonst unlöslichen Oxydes zu verschaffen, so giebt Silbersalz hier ebenso wenig wie in einer Lösung der Trichloressigsäure einen Niederschlag von Chlorsilber. In der Hauptsache übereinstimmend verhalten sich die Verbindungen der brom- und jodhaltigen Radicale, z. B. $Mo^3Br^4.Cl^2$, $Mo^3Br^4.J^2$. Wären nun in beiden Fällen die entsprechenden Wasserstoffverbindungen auf experimentellem Wege bekannt geworden, Mo^3H^4 ebenso wie C^2OH^3, so würden wir auch in beiden Fällen ganz dieselben Gründe haben, von einer Substitution des Wasserstoffs gegen Chlor zu reden, bei welcher das Chlor die Rolle des Wasserstoffs spielt.

Beiläufig mag endlich bemerkt werden, dass der sauerstoffhaltige Körper Mo^3O^3 (nach gewöhnlichen Regeln sollte er Molybdänoxydul benannt und als solches MoO geschrieben werden), dem die genannten Molybdänradicale entsprechen, z. B. das Hydrat $Mo^3O^2.O^2.H^2$, wirklich als eine Substanz betrachtet werden kann, in welcher der mehr als gewöhnlich innige Zusammenhang des Sauerstoffs mit dem mehratomigen Elemente, mit welchem gemeinsam er ein zusammengesetztes Radical bildet, durch directe Reactionen nachgewiesen werden kann. Die früher bekannten niederen Oxydationsstufen des Molybdäns (das Oxyd und Sesquioxyd) nehmen mit Leichtigkeit Sauerstoff auf und gehen in die höchste Sauerstoffverbindung über. Das vorgenannte Oxyd kann mit concentrirter Salpetersäure gekocht werden, ohne sich merklich zu verändern, und muss lange im Sauerstoffgase erhitzt werden, ehe es seine schwarze Farbe vollständig verliert.

200. Das Studium der organischen Substitution hat also zur Kenntniss der eigenthümlich festen Bindung geführt, deren die mehratomigen Elemente und zwar vor allem der Kohlenstoff fähig sind. Dass aber selbst unter diesen Umständen das substituirende Chlor seinen negativen Charakter nicht ganz verleugnet, giebt sich schon darin zu erkennen, dass die chlorirte Essigsäure stärker sauer wirkt, als die Säure selbst, dass Anilin nach dem Eintreten des Chlors schwächer, bis zuletzt gar nicht basisch ist. Allein mit dem Anerkennen dieses modificirenden Einflusses des negativen Elementes, auch bei der organischen Substitution, ist die Sache nicht abgemacht. Beschränkt sich hierauf die Einwirkung des wasserstoffvertretenden Chlors, so muss man erwarten, dass die Eigenschaften um so mehr verändert werden, je mehr Chlor in die Verbindung aufgenommen wird, oder allgemein, dass die Verschiedenheit des Substitutionsproductes und der ursprünglichen Substanz in demselben Grade grösser werde. Die Erfahrung deutet doch auf ein ganz entgegengesetztes Verhalten hin.

Die Trichloressigsäure kann ohne Bedenken in eine Linie mit der Essigsäure gestellt werden, als eine nur bis zu einem gewissen Grade modificirte Form jenes Körpers. Wird dagegen nur ein Atom Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht, so ist die Veränderung so durchgreifend, dass die entstehende Säure einer ganz anderen Reihe, als die Essigsäure selbst, überwiesen werden kann.

Der leichteren Uebersicht wegen betrachten wir auch jetzt, statt der Säuren selbst, die Chloride, zuerst rein empirisch genommen. C^2OCl^4 und $C^2OH^2Cl^2$ sind beide vollkommen normale, dem Verhältniss 2 : 6 entsprechende Verbindungen. Werden sie mit verdünnter Kalilauge behandelt, so scheidet sich bei beiden ein Atom Chlorkalium aus, während gleichzeitig Bildung einer chlorhaltigen Säure mit 3 oder 1 At. Chlor, oder, wie allgemein angenommen wird, von Tri- und Monochloressigsäure stattfindet. Soweit ist alles, wie man es aus der Analogie mit der Acetoylchlorid C^2OH^3Cl hätte folgern können. Beim Kochen der Salzlösung bildet sich aber im letzteren Falle noch ein At. Chlorkalium neben Glycolsäurehydrat, während die Trichloressigsäure zunächst nicht verändert wird, wenn sie auch bei Gegenwart von freiem Kali in concentrirter Lösung leicht in Kohlensäure und Chloroform zerfällt.

Schon dieses deutet eine wesentlich verschiedene Beschaffenheit der beiden Chlorderivate an. In dem einen Falle befindet sich nur eins der vier Chloratome, im anderen befinden sich die beiden Chloratome ausserhalb des Radicals. Einerseits ist das Radical C^2OCl^3 einatomig, andererseits dasjenige C^2OH^2 zweiatomig. C^2OCl^4 ist also wirklich Trichloracetylchlorid, eben wie das Kalisalz die Verbindung der entsprechenden Säure; $C^2OH^2Cl^2$ ist dagegen Glycolylchlorid, $Cl.C^2OH^2.Cl$, und die Säure, welche bei Einwirkung von Wasser- oder Kalilösung zunächst entsteht, eine combinirte Haloid- und Amphidverbindung des zweiatomigen Radicals, oder Glycolylchlorhydrat $H.O.C^2OH^2.Cl$.

Noch weniger können wir an einer solchen Auffassung dieser Vorgänge Anstand nehmen, wenn wir erst die Ursache der ungleichen Kraft kennen gelernt haben, mit welcher die beiden Chloratome des Glycolylchlorids am Radicale gebunden sind. Die Verbindung des einen Chloratomes entspricht der des Chlors im leicht zersetzbaren Acetoylchlorid, die des anderen derjenigen des ungleich beständigeren Aethylchlorids: $Cl.CO.CH^2.Cl$. (vgl. $Cl.CO.CH^3$ und $CH^3.CH^2.Cl$). Dieser Verhältnisse ungeachtet nimmt man an, das Chlor spiele dieselbe Rolle wie der Wasserstoff, und seine electrochemische Verschiedenheit von diesem Körper übe keinen wesentlichen Einfluss aus.

201. Berzelius betrachtete das Chloräthyl C^4H^5Cl als eine Haloidverbindung des zusammengesetzten Radicals Aethyl C^4H^5, weil derselbe electrochemische Gegensatz, den man als Ursache des Verbindungstrebens, z. B. zwischen Chlor und Natrium im Kochsalz, annahm, auch, wenn gleich in relativ geringerem Grade, zwischen den beiden näheren Bestandtheilen des Chloräthyls als thätig angenommen werden konnte. Das Chlor liess sich gegen andere negative Elemente leicht austauschen und die Haloidverbindung z. B. in die Amphidverbindung C^4H^5O,HO oder $C^2H^5.O.H$ überführen. Berzelius Auffassung des Alkohols und seiner Derivate wurde die feste Grundlage der Radicaltheorie und damit auch des ganzen Systems der organischen Chemie in derjenigen Gestalt, in welcher es bisher beinahe ganz allgemein anerkannt und angenommen gewesen ist. Berzelius Theorie, wie die von Gerhardt, stehen oder fallen beide mit dieser Auffassung.

Da ich den Radicalbegriff nicht nur als historisch berechtigt, und als solchen der Beibehaltung werth, sondern an und für sich in der eigenen Natur der Elemente begründet, und daher als nothwendig anzunehmen erachte, sehe ich keine Ursache ein, warum nicht die Anschauungsweise, welche bei den Alkoholen für richtig anerkannt worden ist, auch auf andere ähnliche Fälle, die unverkennbar ganz einerlei Natur sind, anzuwenden sei.

Um dem im einen wie im anderen Falle hervortretenden electrochemischen Gegensatze gerecht zu sein, habe ich deshalb mit der neueren Typentheorie die Glycolsäure, das Glycocoll und endlich die Monochloressigsäure (was von der einen dieser Verbindungen gilt, muss offenbar auch mit Nothwendigkeit von den anderen gelten), nicht als Substitutionsproducte der Essigsäure betrachtet, sondern als Verbindungen des theilweise als Alkoholradical fungirenden Glycolyls, welche dem Alkohol, Aethylamin und Chloräthyl vollkommen entsprechen.

Der leichteren Uebersicht wegen stelle ich hier die wichtigeren Verbindungen des Methyls, Aethyls und Glycolyls, die letzteren in ihre näheren Componenten aufgelöst, zusammen:

Chlormethyl	$CH^3.Cl$	Methylmercaptan	$CH^3.S.H$
Methylalkohol	$CH^3.O.H$	Methylamin	$CH^3.N.H^2$
Chloräthyl	$CH^3.CH^2.Cl$	Benzoësäureäther	$CH^3.CH^2.O.CO.C^6H^5$
Alkohol	$CH^3.CH^2.O.H$	Mercaptan	$CH^3.CH^2.S.H$
Methyläthyläther	$CH^3.CH^2.O.CH^3$	Aethylamin	$CH^3.CH^2.N.H^2$
Glycolylchlorhydrat	$H.O.CO.CH^2.Cl$	Benzoglycolsäure	$H.O.CO.CH^2.O.CO.C^6H^5$
Glycolsäure	$H.O.CO.CH^2.O.H$	Schwefelglycolsäure	$H.O.CO.CH^2.S.H$
Methyloglycolsäure	$H.O.CO.CH^2.O.CH^3$	Glycolylaminsäure	$H.O.CO.CH^2.N.H^2$.

Wenn wir einmal Haloid-, Amphid- und Stickstoffverbindungen der selbständig fungirenden Alkoholradicale, den Verbindungen der anorganischen Chemie in Allem entsprechend, anerkennen, so müssen wir auch diejenigen Combinationen der Alkoholradicale, in welchen das combinirte Radical zugleich als Säureradical fungiren kann, auf dieselbe Weise betrachten.

Bekanntlich hat sich Kolbe eben mit Rücksicht auf die Chlorpropionsäure, die wir ebenso gut wie die entsprechende Chloressigsäure als Beispiel des oben zu Beweisenden hätten wählen können, mit scharfem Nachdruck gegen die Annahme mehrerer Formeln für dieselbe Substanz ausgesprochen. Er leugnet also gänzlich die Existenz des Glycolyl- (und Lactyl-) Radicals und sieht in den chlorhaltigen Säuren, wie in den von diesen durch Einwirkung von Alkalien, Ammoniak u. s. w. abgeleiteten Substanzen, nichts als unmittelbare Substitutionsproducte der Essigsäure oder der Propionsäure.

Für die neuere Typentheorie, die eine Zeit lang mit besonderer Vorliebe mehrere Formeln für dieselbe Substanz aufsuchte, und übrigens die Annahme der Radicale ins Belieben des Chemikers stellte, giebt es kein Hinderniss, das eine Mal $\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}$, das andere Mal, wenn es den Umständen angemessener scheint, $\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$ zu schreiben.

Die streng atomistische Auffassung, mag sie aus Berzelius oder Gerhardt's Theorie ihren Ursprung rechnen, kann hier wie anderswo nur eine einzige Formel annehmen. Verändert sich im geringsten die Lagerung der

Atome, so ist auch sogleich ein anderer Körper da. Wir glauben über die Essigsäure im Klaren zu sein, und schreiben ohne Bedenken ihr erstes Chlorderivat: $H.O.CO.CH^2Cl$. Zur Entscheidung der Frage, ob wir diesen Körper Chloressigsäure oder Chlorglycolsäure nennen sollen, ist die atomistische Auffassung an sich unzureichend. Wir müssen die qualitativen Verhältnisse zu Rathe ziehen, finden dieselbe Beweglichkeit des Chloratoms, welche beim CH^3Cl die Annahme des Methylradicals veranlasste, können auch hier die Ursache der leichten Umsetzungen in dem electrochemischen Gegensatze suchen, und ziehen deshalb den letzteren Namen vor. Durch die wenig veränderte Formel: $H.O.CO.CH^2.Cl$ können wir endlich dieser Auffassung einen augenfälligen Ausdruck geben.

202. In Bezug auf die Kolbe'sche Auffassung, nach welcher in der s. g. Oxysäure Oxyl HO^2 als Vertreter des Wasserstoffs, gleich wie Chlor in dem Chlorderivate, NH^2 in der Amidosäure u. s. w., angenommen werden musste, habe ich schon früher bemerkt, dass dieses Radical eben von Kolbe's Standpunkt aus nicht zulässig sei, wie vortrefflichen Dienst es auch, als HO formulirt, der neuesten chemischen Schreibweise leistet. Die Annahme hat aber auch zu Consequenzen geführt, die auf jeden Fall allzu sehr von den Grundprincipien desjenigen Systems, dem Kolbe zugethan ist, abweichen. Ich habe es nicht überraschend finden können, dass der Wasserstoff sich durch Chlor ersetzen lässt, da es keine Gründe giebt, den Wasserstoff als absolut positives Element zu betrachten; aber wenigstens hätte man von einem der Verfechter der electrochemischen Theorie nicht die Hypothese erwarten sollen, dass in derselben Kohlenstoffverbindung, in welche das Chlor mit Leichtigkeit an die Stelle des Wasserstoffs eingeführt werden kann, sogar die positivesten der Metalle, Kalium, Barium u. s. w., mit beinahe derselben Leichtigkeit zu Bestandtheilen des organischen Radicals gemacht werden können; eine Hypothese, zu welcher sich Kolbe veranlasst sieht, da es sich um eine mit seiner Oxytheorie übereinstimmende Erklärung der Bibasicität der Salicylsäure handelt. Nicht genug, dass z. B. im zweibasischen Barytsalze BaO^2 als HO^2 vertretend betrachtet wird, was an sich nichts Bemerkenswerthes enthält, Kolbe steht nicht an in seinem Lehrbuche (II, 255) den s. g. bariumsalicylsauren Baryt in folgender Weise zu bezeichnen: $BaO,C^{12}\left\{\begin{matrix}H^3\\HO^2\\Ba\end{matrix}\right\}(C^2O^2)O$, oder mit anderen Worten, das Metall als solches ohne weiteres als selbständigen Ersatz eines Wasserstoffatomes des Phenyls, der z. B. in der Chlorsalicylsäure durch Chlor ersetzt wird, anzunehmen.*)

Im Zusammenhange hiermit mag beiläufig bemerkt werden, dass dieses abweichende Verhalten der Salicylsäure, oder ihre Fähigkeit bestimmt zweibasisch aufzutreten, während die Glycolsäure und Milchsäure so gut wie

*) Die in jüngster Zeit von Frankland und Geuther dargestellten Derivate der Essigsäure, in welche Na statt H eingeht, sind augenscheinlich Verbindungen ganz anderer Art.

ausschliesslich einbasisch sind, natürlich erscheinen muss, wenn man sich erinnert, dass der Phenylalkohol mit gleich gutem Rechte als Phenylsäure betrachtet werden kann. Dagegen ist bis jetzt Niemand darauf gekommen, den gewöhnlichen Alkohol als Aethylsäure aufzufassen, wenn auch die Möglichkeit z. B. Kalium an Stelle des Wasserstoffs aufzunehmen, oder mit anderen Worten, ein dem Kalihydrat entsprechendes Kaliäthylat zu geben, damit nicht ausgeschlossen ist; ebensowenig wie bei der Glycolsäure, insofern der Alkohol dieser entspricht (vgl. die Versuche von Wurtz, Friedel und Wislicenus). Das Verhältniss dürfte am deutlichsten aus den folgenden Formeln, mit den oben für die Glycolsäure mitgetheilten verglichen, hervorgehen:*)

Phenylsäure	$C^6H^5.O.H$
Phenylsaures Kali	$C^6H^5.O.K$
Salicylsäure	$H.O.CO\frown C^6H^4.O.H$
Einbasisch-salicylsaures Kali	$K.O.CO\frown C^6H^4.O.H$
Zweibasisch-salicylsaures Kali	$K.O.CO\frown C^6H^4.O.K.$

Das vergleichsweise negative Kaliumatom ist so lose gebunden, dass es schon von der Kohlensäure der Luft mit Leichtigkeit ausgeschieden wird.

Ganz anders gestaltet sich das Verhältniss, wenn ein organisches Alkoholradical, das auf der positiven Seite von ungefähr demselben electrochemischen Werthe ist, wie das Phenyl auf der negativen, statt des Metalles mit dem Sauerstoff in Verbindung tritt. Der Phenylmethyläther $C^6H^5.O.CH^3$ ist eine ausserordentlich beständige Verbindung. Es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn die Methylosalicylsäure $H.O.CO\frown C^6H^4.O.CH^3$, somit nach dieser Auffassung ein vollkommen normales Derivat der Salicylsäure, entsprechend der Methoxacetsäure von Heintz, in allen ihren Eigenschaften als sehr beständige einbasische Säure auftritt, dagegen der eigentliche Aether der Salicylsäure (Gaultherialöl, Methylsalicylsäure $CH^3.O.CO\frown C^6H^4.O.H$), wenn gleich er die Eigenschaften einer schwachen einbasischen Säure besitzt, in vollkommener Uebereinstimmung mit den normalen Aetherarten überhaupt (z. B. dem Essigsäureäther $CH^3.O.CO\frown CH^3$) durch Alkalien leicht zersetzt wird. Der in dieser Weise gegen ein Metall austauschbare Wasserstoff muss indess ohne Schwierigkeit auch durch Säureradicale vertreten werden können. Dergleichen Verbindungen sind ja auch schon lange bekannt, z. B. Benzosalicylsäuremethyläther: $CH^3.O.CO\frown C^6H^4.O.CO\frown C^6H^5$.

203. Ehe ich diesen beiläufig hereingezogenen Gegenstand verlasse, erinnere ich noch einmal an die eigenthümliche Beschaffenheit des wissenschaftlichen Streites, welcher während der letzten Jahrzehende zwischen Kolbe's Schule und den Anhängern der Typentheorie ausgekämpft worden ist. Einem unparteiischen Beobachter kann jene Gemeinsamkeit in Ansichten

*) Der Einfachheit wegen führe ich statt des Bariums ein einatomiges Metall ein und lasse übrigens des leichteren Vergleichs wegen die herkömmliche Ordnungsfolge der electrochemischen Elemente für den Augenblick dahingestellt sein.

nicht entgehen, welche sich trotz aller Feindseligkeit mit jedem Tage stärker zu erkennen giebt.

Nirgends aber springt dieser Umstand schärfer in die Augen, als eben in der Frage über die Zusammensetzung der Milchsäure und ähnlicher Säuren, wenn wir nämlich den Meinungsstreit hierüber in seinem natürlichen Zusammenhange mit den übrigen Seiten der Entwicklung der chemischen Theorien näher betrachten.

Die Typentheorie trat zunächst hervor als das unmittelbare Resultat des einseitigen Studiums der Substitutionserscheinungen, unter einem fortgesetzten Kampfe mit der Radicaltheorie, die auf dem electrochemischen Gegensatze fussend, die Möglichkeit der Substitution nur nothgedrungen anerkennen konnte, wie sich auch Gerhardt nur nach langer Bedenkzeit veranlasst fand, die Radicale in sein typisches System aufzunehmen.

Die Rollen haben nach und nach auf eine wunderbare Weise gewechselt.

Allerdings steht Kolbe noch da als Verfechter der electrochemischen Radicaltheorie, wie auch Wenige wie Kekulé zur Ausbildung der einseitigen Typentheorie beigetragen haben.

Die verschiedenen Auffassungen der Milchsäure, die beiderseits mit so grossem Eifer verfochten worden sind, geben indess auf das Unzweideutigste zu erkennen, dass, während die Substitution in Kolbe ihren wärmsten Vertheidiger gefunden, Kekulé und andere Anhänger der Typentheorie in dem Grade ihren eigenen Standpunkt verlassen, dass sie als Beschützer der Radicale auftreten, und zwar mit ohngefähr derselben Tendenz wie Berzelius, als er seiner Zeit die Radicaltheorie gegen die Uebergriffe der Substitutionstheorie zu schützen suchte, mit dem einzigen Unterschiede, dass sich der Streit jetzt darum dreht, diejenige Anschauungsweise, die Berzelius für die einatomigen Radicale geltend machte, auf die zweiatomigen anzuwenden.

Ganz entsprechend zeigt sich das Verhältniss, wenn wir die Entwicklung der Paarungstheorien in Betracht ziehen. Kolbe stellte für die grosse Mehrzahl der gepaarten Körper die anorganischen Säuren (wie Wurtz für die organischen Basen das Ammoniak) als Typen auf, und lehrte uns sie aus denselben als einfache Substitutionsproducte ableiten, Kekulé fand in den gemischten Gerhardt'schen Typen einen bequemen Ausweg, die gepaarten Körper als ganz gewöhnliche Verbindungen der im Voraus gegebenen Radicale zu betrachten.

Von dem natürlichen Bestreben geleitet, sein ebenso wahres, wie erfolgreiches Grundprincip (die organischen Oxyde als Norm der Zusammensetzung) durchzuführen, hat sich Kolbe zu der Annahme einer Substitution beinahe ohne alle Beschränkung hinreissen lassen. Kekulé seinerseits hat sich, im Eifer die Lehrsätze der entgegengesetzten Schule zu widerlegen und zu gleicher Zeit die Allgemeingültigkeit der typischen Schreibweise nachzuweisen, zu einer vollständigen Hinwegsetzung über die natürlichen Grenzen der Anwendung des Radicalbegriffes verleiten lassen, indem die Gerhardt'schen Radicaltypen für jede Art von Verbindungsformen ohne Unterschied gebraucht wurden.

würdigen gelehrt, sie hat dem Radicalbegriff Festigkeit gegeben; in einem Worte, sie hat diese schnelle Entwicklung der Wissenschaft, deren Zeugen wir gewesen sind und welche zu ahnen sogar für Berzelius vor einigen Jahrzehenden unmöglich war, vielleicht mehr als alles andere gefördert.

Aber nichts desto weniger ist es mir immer schwer gewesen einzusehen, warum die Kenntniss von Körpern von der Constitution der Trichloressigsäure uns zwingen sollte, den electrochemischen Gegensatz aus dem Systeme zu streichen, als wäre dessen Annahme nach jener Entdeckung nicht mehr zu rechtfertigen.

Die Trichloressigsäure ist in vieler Hinsicht der Essigsäure unähnlich, sie ist ein fester, krystallisirender Körper, eine stärkere Säure, u. s. w.; doch hielt man es für hinlänglich bewiesen, dass sie der Hauptsache nach derselbe Körper sei, da beide Säuren und beide gleichartig zusammengesetzt sind. Dieses ist aber auch der Fall mit der Schwefelsäure und Chromsäure, der Chlorsäure und Salpetersäure, der Phosphorsäure und Arsensäure, ohne dass man sich dadurch veranlasst gefunden hat anzunehmen, der Schwefel und das metallische Chrom, das Chlor und der Stickstoff seien electrochemisch identisch oder müssten überall dieselbe Rolle spielen.

Melsens Versuche zeigten, dass das Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann, so dass Essigsäure wiederhergestellt wird. Man blieb nicht dabei stehen, daraus das wichtige Resultat zu ziehen, dass dieselbe Constitution den beiden Säuren zuerkannt werden müsse; eine Folgerung, auf die einzugehen selbst Berzelius sich bald veranlasst fand. Es wurde für ungereimt angesehen, eine electrochemische Verschiedenheit des Chlors und des Wasserstoffs vorauszusetzen. Eine solche Wiederherstellung eines Körpers aus einem anderen, der ursprünglich aus jenem hervorgegangen, war doch ein aus der anorganischen Chemie zu wohlbekanntes Factum, als dass man daraus diesen Schluss hätte ziehen dürfen.

Es war bereits bekannt, dass im Chlorkalium Quecksilber an die Stelle des Kaliums eingeführt werden kann, dass sich Quecksilberchlorid noch leichter in Chlorkalium umsetzen lässt und dass beide Verbindungen die Eigenschaften neutraler Salze zeigen, ohne dass man sich dadurch veranlasst gesehen hätte, die electrochemische Verschiedenheit der beiden Metalle zu bezweifeln.

Das Studium der anorganischen Chemie hat nie zu der Annahme führen können, dass das Chlor in electrochemischer Hinsicht im diametralen Gegensatze zu dem freilich, damit verglichen, unbedingt positiven Wasserstoff stehe.

Wenn wir, wie Kekulé die Verbindungen des Wasserstoff- und Wassertypus in eine fortlaufende Reihe ordnete, so die Elemente vom Chlor und Sauerstoff bis zum Kalium in eine Reihe bringen, so finden wir im Wasserstoff eines jener Mittelglieder, die von beiden Endpunkten eine ziemlich gleiche Entfernung einhalten.

Wasserstoff tritt in die Hydrate der Säuren, wie in die der Basen als Bestandtheil ein, in das KO,HO, wo HO nach dem herkömmlichen Gebrauche als negatives Glied zuletzt geschrieben wird, ebenso gut wie in die HO,NO^5. Hätte man zufällig früher und aus einer anderen Veranlassung, als es wirklich der Fall wurde, den jetzt mit so grosser Vorliebe gepflegten Substitutionsbegriff angewandt, so wäre nichts natürlicher gewesen, als KO,HO und KO,ClO, beide als verschiedene Arten von Salzen aufgefasst, zusammenzustellen, und ohne weiteres dieses als ein Substitutionsproduct des ersteren zu erklären, in welchem Chlor die Stelle des Wasserstoffs eingenommen habe und gewissermaassen dessen Rolle spiele.

Man that es nicht, eben weil man mehr auf Verschiedenheit der Eigenschaften als auf Aehnlichkeit der Zusammensetzung sah, weil das Hydrat des Alkalis und das der Säure sich jedes in seiner Weise ihren neutralen Salzen so wesentlich unähnlich zeigten, dass man für gut fand, sie in verschiedene Gruppen neben einander zu ordnen.

199. Man könnte hier einwenden, dass nicht von anorganischen Verbindungen die Rede ist, und dass Essigsäure und Trichloressigsäure doch beide Säuren sind, während allerdings das Kalihydrat durch den Eintritt des Chlors wesentlich verändert wird.

Wir wollen bei der bemerkten Verschiedenheit des organischen und anorganischen Gebietes einige Augenblicke verweilen, da wir in dieser Beobachtung das eigentlich Bedeutungsvolle für die Entdeckung der Substitutionserscheinungen finden. Der beziehungsweise so unbedeutende Einfluss des für den Wasserstoff in einen organischen Atomcomplex, wie in die Essigsäure, das Anilin, eingetretenen Chlors, deutete auf Verhältnisse hin, mit denen

man früher vollkommen unbekannt war. Ein neues Feld wurde dadurch der Forschung geöffnet, und über dem Eifer, dasselbe zu bearbeiten, vergass man, dass nicht die ganze Wahrheit der Wissenschaft darin verborgen liegen könne.

Das Studium der Substitutionserscheinungen hat vor allem dargethan, dass jedes chemische Element eine wesentlich verschiedene Rolle spielt, je nachdem es als Bestandtheil eines zusammengesetzten Radicals auftritt oder, wie Chlor in der Salzsäure und den Haloidsalzen, Sauerstoff und Schwefel in den Amphidverbindungen, sich ausserhalb des Radicals befindet. Es hat gezeigt, dass die mehratomigen Elemente, welche die Grundlage solcher Radicale abgeben, eigenthümlichen Verbindungsgesetzen unterworfen sind. In Folge dieser Gesetze kann ein einatomiges Element an ein mehratomiges gebunden sein, entweder so wie Chlor an Natrium im Kochsalze gebunden ist, oder aber so, dass es mit fast vollständigem Verluste seiner charakteristischen Eigenschaften gleichsam ganz in dem Atomcomplex aufgeht, dessen integrirender Bestandtheil es geworden ist. Wir wissen übrigens, dass nicht der Kohlenstoff allein diese merkwürdige Eigenschaft besitzt, und dass somit jene specielle Art von Substitution nicht auf die organische Chemie beschränkt ist. Sie ist im Gegentheil eine Eigenschaft, welche die mehratomigen Elemente überhaupt charakterisirt, wenn sie auch nirgends so bestimmt ausgeprägt hervortritt, wie beim Kohlenstoff und Stickstoff, welche gemeinsam mit Wasserstoff und Sauerstoff die unabsehbare Mannigfaltigkeit der organischen Substanzen bilden. Im Allgemeinen scheint diese Eigenschaft um so stärker entwickelt zu sein, je grössere Kraft das mehratomige Element besitzt, sich mit Wasserstoff zu verbinden, wie dieses bei C, N, P, As, Sb der Fall ist. Der Wasserstoff lässt sich wiederum leichter als jedes andere Element gegen andere einfache oder zusammengesetzte Radicale austauschen. Dieser ungewöhnlich festen Verbindungsform können wir auch die vielen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche als Radicale der anorganischen Säuren angenommen werden, zurechnen, wenn gleich die eigenthümliche Stellung des Sauerstoffs, in Folge seines vollständigen Mangels an charakteristischen Reactionen, nicht mit chemischen Mitteln nachgewiesen werden kann. Wir wissen doch, dass dieses Kopp auf physikalischem Wege gelungen ist, wenn anders Schlüsse von den

organischen Säureradicalen auf die Constitution der entsprechenden anorganischen Verbindungen erlaubt sind.

Vollkommene Seitenstücke solcher organischen Substitutionsproducte gehören indess in der anorganischen Chemie zu den äusserst seltenen Ausnahmen. Als Beispiel eines solchen unverkennbaren Analogons der Trichloressigsäure mag hier das Chloromolybdänradical erwähnt werden. Besserer Vergleichung halber betrachten wir die Chlorverbindungen des eben genannten Radicals und des Chloracetyls. Nach den empirischen Formeln, C^2OCl^4 und Mo^3Cl^6, werden wir ohne Kenntniss jener eigenthümlichen Verbindungsform annehmen, dass bei der Behandlung mit Kalihydrat im ersteren Falle vier, im letzteren sechs Atome Chlorkalium entstehen, wenn wir anders hätten Gründe finden können, die einfache Formel $MoCl^2$ zu verdreifachen. Die Erfahrung lehrt nun, dass hier zwei, dort ein Atom KCl entstehen, während sich einerseits ein gut charakterisirtes Kalisalz $K.O.C^2OCl^3$ bildet, andererseits wenigstens eine vollständige Lösung der sonst in Wasser wie in den stärksten Sauerstoffsäuren unlöslichen Verbindung eintritt, in welcher Auflösung wir begründete Befugniss haben, das Vorhandensein des Kalisalzes $K^2.O^2.Mo^3Cl^4$ anzunehmen, wenn es gleich nicht in fester Form erhalten werden kann. Wenn wir aus dieser Lösung durch Kohlensäure oder Essigsäure das entsprechende Hydrat $Mo^3Cl^4.O^2.H^2$ ausfällen, den Niederschlag wieder in Kalilauge lösen und dann Salpetersäure in grossem Ueberschuss schnell hinzufügen, um uns auf diesem Wege eine saure Lösung des sonst unlöslichen Oxydes zu verschaffen, so giebt Silbersalz hier ebenso wenig wie in einer Lösung der Trichloressigsäure einen Niederschlag von Chlorsilber. In der Hauptsache übereinstimmend verhalten sich die Verbindungen der brom- und jodhaltigen Radicale, z. B. $Mo^3Br^4.Cl^2$, $Mo^3Br^4.J^2$. Wären nun in beiden Fällen die entsprechenden Wasserstoffverbindungen auf experimentellem Wege bekannt geworden, Mo^3H^4 ebenso wie C^2OH^3, so würden wir auch in beiden Fällen ganz dieselben Gründe haben, von einer Substitution des Wasserstoffs gegen Chlor zu reden, bei welcher das Chlor die Rolle des Wasserstoffs spielt.

Beiläufig mag endlich bemerkt werden, dass der sauerstoffhaltige Körper Mo^3O^3 (nach gewöhnlichen Regeln sollte er Molybdänoxydul benannt und als solches MoO geschrieben werden), dem die genannten Molybdänradicale entsprechen, z. B. das Hydrat $Mo^3O^2.O^2.H^2$, wirklich als eine Substanz betrachtet werden kann, in welcher der mehr als gewöhnlich innige Zusammenhang des Sauerstoffs mit dem mehratomigen Elemente, mit welchem gemeinsam er ein zusammengesetztes Radical bildet, durch directe Reactionen nachgewiesen werden kann. Die früher bekannten niederen Oxydationsstufen des Molybdäns (das Oxyd und Sesquioxyd) nehmen mit Leichtigkeit Sauerstoff auf und gehen in die höchste Sauerstoffverbindung über. Das vorgenannte Oxyd kann mit concentrirter Salpetersäure gekocht werden, ohne sich merklich zu verändern, und muss lange im Sauerstoffgase erhitzt werden, ehe es seine schwarze Farbe vollständig verliert.

sondern, weil der Wasserstoff den natürlichen Uebergang zwischen ihnen bildet.

207. Welch eine Menge von chemischen Reactionen und Zersetzungserscheinungen bleibt uns ganz unklar, wenn wir bei unseren Versuchen, dem Verlaufe der Reactionen Schritt für Schritt zu folgen, die electrochemische Verschiedenheit der dabei wirkenden Radicale unbeachtet lassen!

Können wir ohne Rücksicht auf diese Verhältnisse erklären, dass, laut der interessanten Beobachtung von Kraut, beim Behandeln des Glycinsilbers mit Chloracetoyl oder andererseits mit Jodmethyl die Radicale sich auf ganz verschiedene Weise lagern, obgleich in beiden Fällen dasselbe Silberatom seinen Platz räumt, um das organische Radical eintreten zu lassen. Beachten wir aber, dass das Acetoyl negativ, dagegen Methyl positiv wirkt, so kann es uns in keiner Weise befremden, dass hier der electrochemisch unbestimmte Stickstoff, dort der entschieden negativ wirkende Sauerstoff vorgezogen wird, nach den Formeln:

$$\left.\begin{matrix} Ag.O.CO.CH^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + CH^3.J = \left.\begin{matrix} \overset{+}{C}H^3.\overset{-+}{O}.\overset{-}{C}O.CH^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + AgJ$$

$$\left.\begin{matrix} Ag.O.CO.CH^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + CH^3.CO.Cl = \left.\begin{matrix} H.O.CO.CH^2 \\ CH^3.CO \\ H \end{matrix}\right\} N + AgCl.$$

Wie erklärt sich die leichte Zersetzbarkeit der Chloride der negativen Radicale durch Wasser, z. B. des $SnCl^2$, PCl^5, $CH^3.CO.Cl$, während $SnCl$, $MgCl$, $C^2H^5.Cl$, NH^4Cl, KCl um so weniger zersetzt werden, je entschiedener positiv die Radicale sind, wenn wir nicht darauf Rücksicht nehmen, dass der Wasserstoff um so mehr seine ziemlich schwach positive Kraft geltend machen muss, je stärker negativ das abzuscheidende Radical ist?

208. Warum sollten wir zusammengesetzte Radicale annehmen, oder warum müssen wir wenigstens zugestehen, dass diese Annahme „ein Hülfsmittel für die Betrachtungen des Chemikers" sei, wenn wir nicht dadurch etwas schon an und für sich Bestehendes zu bezeichnen versuchen, und wenn nicht die Erfahrung ausser allen Zweifel gesetzt hätte, dass die Combinationen der mehratomigen Elemente mit einer für die volle Sättigung unzureichenden

Anzahl von Wasserstoff- oder Sauerstoffatomen dieselbe Neigung kundgeben, sich vorzugsweise mit gewissen Stoffen zu verbinden, denselben Grad chemischer Verwandtschaftskraft nach verschiedenen Richtungen, oder dieselbe entschiedene Abhängigkeit von dem electrochemischen Gegensatze wie die Elemente selbst.

Wir stellen das Ammoniumradical in eine Linie mit Kalium und Natrium, das Methyl und Aethyl mit Wasserstoff, das Nitryl mit Chlor u. s. w. Aus der Fünfatomigkeit des Stickstoffs und der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs glauben wir die diesen Radicalen gemeinsame Eigenschaft, einatomig zu sein, herleiten zu dürfen.

Warum zeigen aber dergleichen Atomcomplexe so entschieden die Eigenschaften von Radicalen? Warum entsteht NH^4Cl so ausserordentlich leicht, während dagegen NH^5 sich auf keine Weise darstellen lässt?

Warum werden die Chloratome von den organischen Atomcomplexen mit so verschiedener Kraft gebunden, dass wir veranlasst worden sind, sie theilweise als Bestandtheile des Radicales selbst zu betrachten, theilweise aber ausserhalb desselben zu verlegen?

Muss nicht das nähere Studium der zusammengesetzten Radicale die Beachtung der electrochemischen Eigenthümlichkeiten der mehratomigen Elemente mit zwingender Nothwendigkeit hervorrufen?

Können wir umhin anzunehmen, dass der vieratomige Kohlenstoff an seinen verschiedenen Angriffspunkten eine mehr oder weniger verschiedene chemische Function ausübe, und, wenn dem wirklich so ist, wo möchte wohl die Ursache dieser Verschiedenheit eher zu suchen sein, als in electrochemisch polaren Eigenschaften der Art, wie sie in dem zweiatomigen Sauerstoff noch deutlicher hervortreten?

Möchte nicht damit im Zusammenhange stehen, dass nur die zweiatomigen Radicale in freiem Zustande auftreten, indem die electrochemische Gleichgewichtslage, die im einatomigen CH^3 verloren gegangen, sich einigermaassen wieder herstellt, wenn im Carbonyl CO· noch eine Verwandtschaftseinheit ruhend gemacht wird?

Wie kann das Auftreten von dem auf diese Weise partiell unverbundenen zweiatomigen Kohlenstoff sich mit der Voraussetzung von der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs vertragen; wie die ato-

mistischen Grundsätze überhaupt mit der nothwendigen Einräumung von mehreren Atomwerthen für dasselbe Element?

Doch genug der Fragen, die sich gar zu leicht stellen lassen, deren Lösung aber Schwierigkeiten bietet, die vielleicht nie überwunden werden können.

209. Wäre aber auch wenig Aussicht für die vollständig genügende Beantwortung der ganzen Menge von ähnlichen Fragen, die überall dem Forscher entgegentreten, so darf doch daraus nicht geschlossen werden, dass wir ein für allemal auf jeden Versuch der Wahrheit näher zu kommen verzichten müssen. Oder sollten wir es wirklich als die höchste Aufgabe der Wissenschaft betrachten wollen, die Erscheinungen, mit welchen die Erfahrung uns nach und nach bekannt macht, zu beschreiben und zu registriren, ohne nur den Versuch ihrer Deutung zu machen, sofern diese nicht von selbst aus den Principien fliesst, auf welchen die für den Augenblick herrschende Schule ihre Theorien erbaut hat.

Wir können und müssen in vielen Dingen anders als Berzelius denken, da eine reichere Erfahrung zu unserer Leitung vorliegt. Aber auch auf unsere Zeit möchten jene Worte Liebig's noch immer ihre Anwendung finden: „Wir können und dürfen diesen Führer nicht verlassen, wo er uns Licht giebt und Unbekanntes aufklärt.“

Berzelius Atomtheorie bildete den ersten Ausgangspunkt für die Gerhardt'sche Typentheorie, die nicht eher ihre volle Ausbildung erreichte, als bis sie die wesentlichen Momente der Radicaltheorie in sich aufgenommen hatte. Die Theorie Kolbe's, mit welcher zugleich die atomistische Auffassungsweise allmählich vorwärts schritt, ist eine folgerichtige Entwicklung von Berzelius Lehre von gepaarten Radicalen. Sollte denn die electrochemische Theorie allein weiterer Entwicklung unfähig sein? Sollte sie allein auf vollkommen losen Voraussetzungen, ohne die Stütze des durch die Erfahrung Gegebenen aufgebaut sein?

Ich habe die oben mitgetheilten allgemeinen Betrachtungen über die electrochemischen Verhältnisse meiner vor vier Jahren in schwedischer Sprache herausgegebenen Arbeit „Om de organiska kropparnes Constitution“ beinahe unverändert entlehnt und nur einige wenige Beispiele neu hinzugefügt. Ich habe dieses absichtlich gethan, um dadurch zu zeigen, dass ich in der späteren Entwicklung der Wissenschaft keine Ursache gefunden habe, meine früher gehegten Ansichten zu verändern. Im Gegentheil ist mehreres

seit dieser Zeit vorgekommen, was nicht nur meiner eigenen Ueberzeugung zur Stütze dienen konnte, sondern auch unverkennbar zeigt, dass Anschauungsweisen ähnlicher Art sogar bei den Vertretern der typischen Ansichten sich immer mehr geltend machen. Ich brauche nur Wurtz zu nennen, der schon zur Erklärung chemischer Erscheinungen „die Polarität der Atome" in Anspruch nimmt (z. B. Philosophie chimique S. 70), Erlenmeyer, der bei mehreren Gelegenheiten ähnliche Andeutungen ausgesprochen hat, Butlerow, der jetzt in seinem Lehrbuche geradezu „die Wichtigkeit der Beziehungen zwischen der Electricität und dem Begriffe von der Valenz" hervorhebt. Kurz, auch die electrochemische Theorie scheint immer mehr neu aufzuleben. Die Zeit ist mir deshalb jetzt angemessener erschienen für die vollständigere und mehr ins Einzelne gehende Auseinandersetzung meiner Ansichten, welche ich beim Publiciren der oben citirten Arbeit als ein gar zu dreistes Unternehmen unterdrücken zu müssen glaubte. Wohl hat sich mir auch jetzt beim Ausführen dieses Versuches einer theoretischen Erklärung von den freilich nicht unwichtigsten Ergebnissen der chemischen Erfahrung mehr als einmal die alte Regel aufgedrängt: „besser schweigen als schlecht reden", ich habe doch die Bedenklichkeiten weichen lassen und meine Auffassung des electrochemischen Gegensatzes in Worte formulirt. Der Versuch ist da, nicht etwas Neues zu bieten, nur das von Alters her durch Berzelius Gegebene in etwas veränderter Form darzulegen. Mag er auch als solcher beurtheilt werden, als ein zaghafter Versuch, einige wissenschaftliche Fragen zu beantworten, die noch auf Antwort harren, und sich vielleicht nie vollständig beantworten lassen.

210. Mit Berzelius haben wir die Elemente in zwei Gruppen vertheilt, nämlich in die des Wasserstoffs, wo zwei Atome einem Atome Sauerstoff äquivaliren, und in die des Sauerstoffs, wo zwischen Atom und Aequivalent nie ein Unterschied angenommen worden ist.

Betrachten wir die Elemente, welche diesen verschiedenen Gruppen angehören, in Bezug auf die Zusammensetzung ihrer Verbindungen, oder, wie es jetzt heissen muss, wenn wir die Verbindungserscheinungen auf ihre letzten Ursachen zu verweisen suchen, in Bezug auf ihre Sättigungscapacität, so finden wir, dass bei jenen (der Gruppe des einatomigen Wasserstoffs) der Atomwerth nach unpaaren Zahlen (1, 3, 5 und 7), bei diesen dagegen (der Gruppe des zweiatomigen Sauerstoffs) regelmässig nach paaren Zahlen (2, 4, 6 und 8) wechselt, z. B.

$\overset{I}{Cl}{}^2O$	$\overset{II}{C}O$
$\overset{III}{Cl}{}^2O^3$	$\overset{IV}{C}O^2$
$\overset{V}{Cl}{}^2O^5$	
$\overset{VII}{Cl}{}^2O^7$	
$\overset{I}{J}H$	$\overset{II}{S}H^2$
$\overset{III}{J}Cl^3$	$\overset{IV}{S}O^2$
$\overset{V}{J}{}^2O^5$	$\overset{VI}{S}O^3$
$\overset{VII}{J}{}^2O^7$	
$\overset{III}{Sb}Cl^3$	$\overset{II}{Sn}Cl^2$
$\overset{V}{Sb}Cl^5$	$\overset{IV}{Sn}Cl^4$

So lange von der Sättigungscapacität der Grundstoffe noch keine Rede war, gab es kaum einen Anlass diese Regelmässigkeit hervorzuheben. Wir verdanken Berzelius wenigstens eine Menge von thatsächlichen Beweisen für dieselbe. Die Entschiedenheit, mit welcher er gegen die Selbständigkeit der vieratomigen Oxyde der Wasserstoffgruppe, wie N^2O^4, Sb^2O^4, auftrat, könnte kaum grösser gewesen sein, wenn er nicht nur die Eigenschaften der Verbindungen, sondern auch die fragliche Gesetzmässigkeit in Bezug auf das Verbindungsvermögen der Elemente berücksichtigt hätte.

Jetzt sind wir an die Annahme dieses allgemeinen Sättigungsgesetzes bereits so gewöhnt, dass wir von vornherein einen dreiatomigen Kohlenstoff, einen fünfatomigen Schwefel oder einen zwei- und vieratomigen Stickstoff unnatürlich finden müssen.

Wenn wir nun, ebenfalls mit Berzelius, auf die electrochemischen Verschiedenheiten der Elemente Rücksicht nehmen, so tritt die Vertheilung in positive und negative mit ihren verschiedenen Zwischenstufen in den beiden so eben genannten Hauptgruppen in ganz derselben Weise hervor, z. B.:

— Fl, Cl, N, H, Tl, K +
— O, S, C, Hg, Pb, Ba +

Die Endglieder der Reihen sind entschieden negativ oder entschieden positiv, die dazwischen liegenden mehr oder minder unbestimmt, indem sie je nach den Umständen als positives oder negatives Glied einer Verbindung auftreten können. Derselben Kategorie gehören auch diejenigen Elemente an, welche sich durch Indifferentismus auszeichnen.

211. Am einfachsten und unzweideutigsten müssen sich die electrochemischen Verhältnisse bei den einatomig wirkenden Elementen kundgeben.

KCl ist ein vollkommen neutrales Salz. Die Gegensätze haben sich völlig ausgleichen können. HCl verhält sich dagegen als starke Säure, d. h. als eine zwar ebensowohl gesättigte, aber bei weitem nicht neutrale Verbindung, welche unablässig danach streben muss, dass durch Austausch des schwach positiven Wasserstoffs gegen andere, dem Kalium näher stehende Radicale der electrochemische Gleichgewichtszustand hergestellt werde. Existirt die Verbindung KH, so muss sie dem metallischen Kalium ähnlicher sein als dem Chlorkalium.

Die Formeln KK, ClCl, HH, als Ausdrücke für die freien Elemente, sind keineswegs vom electrochemischen Standpunkte aus unerklärlich. Im Gegentheil bestätigt die Erfahrung alles, was sich rücksichtlich der Eigenschaften solcher Verbindungen theoretisch voraussehen lässt.

Der freie Wasserstoff ist beinahe in demselben Grade wie das Chlorkalium eine neutrale, sehr indifferente Verbindung; das Chlor und das Kalium dagegen sind kräftig wirkende Agentien, die sich äusserst leicht mit anderen Körpern zu neuen Verbindungen umsetzen.

Weil es sich immer nur um relative Gegensätze handelt, so liegt die Annahme nahe, dass sogar zwei Atome desselben Körpers, an einander gelagert, electrochemisch verschieden wirken müssen, und zwar um so mehr, je entschiedener sie unter gewöhnlichen Umständen sich positiv oder negativ verhalten. Beim Wasserstoff HH muss also das Gleichgewicht leichter eintreten. Beim Chlor ClCl ist dagegen das Negative, beim Kalium KK das Positive so entschieden vorwaltend, dass ein vollkommener Ruhezustand nicht eintreten kann. Das kräftige Vereinigungsstreben, welches der Wasserstoff nur dann ausübt, wenn er wirklich frei als einfaches Atom oder, wie es gewöhnlich heisst, in statu nascenti wirkt, kann sich bei dem negativen Chlor auch im gebundenen Zustande (ClCl) geltend machen.

212. Bei den zweiatomig wirkenden Elementen sind die Verhältnisse verwickelter, indem diese Elemente nicht nur, wie die der vorigen Gruppe, einen mehr oder minder vorherrschenden, ent-

weder positiven oder negativen Charakter zu erkennen geben, sondern auch zu gleicher Zeit im eigentlichen Sinne des Wortes polar wirken, d. h. positiv und negativ auf ein Mal.

Derselbe hervorragende Platz, welchen der Wasserstoff in der ersten Gruppe einnimmt, muss unter den zweiatomig wirkenden Elementen, und zwar aus noch triftigeren Gründen, dem Sauerstoff zuerkannt werden. Auch zeigt sich die so eben angedeutete, eigenthümlich polare Wirkungsart nirgends deutlicher ausgesprochen, als bei diesem, wie es mit Recht heissen möchte, Könige der Elemente.

Die grosse Bedeutung dieses Elementes hat mich gezwungen, schon mehrmals die uns jetzt vorliegenden Fragen zu berühren. Um die Amphidverbindungen atomistisch zu erklären, musste ich mit der Erwähnung der electrochemischen Grundprincipien vorgreifen.

Wie man sich die Wirkungsart der zweiatomigen organischen Radicale zu verdeutlichen sucht, indem man sie als Complexe von zwei einatomigen betrachtet, so könnte man sich auch die zweiatomig wirkenden Elemente, des leichteren Vergleiches wegen, als zwei combinirte einatomige, ähnlicher oder verschiedener Natur, denken.

Der Sauerstoff wäre also, nach dieser Auffassung, mit einem Chlorwasserstoff ClH zu vergleichen, in welchem die aus irgend einer Veranlassung fest an einander gebundenen Atome, jedes für sich nach ihrer verschiedenen Art chemisch wirken, also z. B. auf einmal K und Cl binden. Ebenso das Barium mit einer entsprechenden Combination von zwei Kaliumatomen KK, das Quecksilber etwa mit zwei verbundenen Wasserstoffatomen HH. Um endlich auf diese Weise auch das Analogon des freien Chlors ClCl zu finden, müssten wir das Fluor (Fl = 38, statt Fl = 19) aus der Gruppe der einatomigen Elemente in diejenige der zweiatomigen hinüberführen, eine Veränderung, für die, beiläufig gesagt, mehrere Umstände zu sprechen scheinen.*)

*) Es sei an die öfters angeführten Beweise für die Zweiatomigkeit des Fluors erinnert, wie an das anders unerklärliche saure Fluorkalium: KFl + HFl oder K.Fl.H, das Kisselfluorkalium $K^2.Fl^2.SiFl$, entsprechend dem $K^2.O^2.CO$ u. s. w. Ein genaueres Studium der interessanten Fluorbenzoësäure von Schmitt könnte vielleicht zur Lösung dieser Frage führen.

Aber wir brauchen diese typischen Umwege nicht, um uns die einfache Thatsache anschaulich zu machen, dass die zweiatomigen Radicale nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ zwei einatomigen entsprechen müssen. Wir drücken die Ergebnisse der Erfahrung viel einfacher und vollständiger aus, wenn wir ohne weiteres die früher angegebene electrochemische Betrachtungsweise anwenden.

Der negative Sauerstoff wirkt sehr entschieden, das positive Barium, das Quecksilber wirken in viel geringerem, zum Theil kaum merkbarem Grade polar. Jener wirkt als Amphid, diese nicht. Wie wir uns also eine Sauerstoffverbindung durch die graphische Formel: $\overset{+\,-\,+\,-}{\mathrm{O}\!=\!=\!\mathrm{O}}$ vorgestellt haben, so wären z. B. die Bariumverbindungen graphisch durch: $\overset{-\,+\,+\,-}{\mathrm{O}\!=\!=\!\mathrm{O}}$ zu bezeichnen.

Man könnte, um auch hier auf anderen Gebieten einen Anhaltspunkt zu suchen, das Sauerstoffatom mit einem Magnete vergleichen. Beide wirken unzweideutig polar, aber in beiden Fällen sind die Unterschiede nur relativ. Wie die Annäherung eines negativen Magnetpoles zum positiven Pole eines anderen, sehr starken Magneten eine vermehrte Anhäufung des positiven Fluidums und zu gleicher Zeit eine Steigerung der Anziehungskraft des entgegengesetzten Poles veranlasst, so ist es auch beim Sauerstoffatom. Eine weitere Analogie liegt darin, dass der Ruhezustand des Magneten sich beliebig lange erhält, wenn seine verschiedenen Pole an den entsprechenden Polen eines anderen Magneten haften bleiben. Wir könnten die Aehnlichkeiten noch weiter, aber natürlich nur bis zu einem gewissen Punkte verfolgen. Das elementare Atom des Sauerstoffs ist kein magnetisirtes Eisenstück, ebensowenig wie eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff. Jedes Gleichniss hinkt.

213. Wir erklären uns aber auf diese Weise sehr leicht die verschiedenen Verbindungen des Sauerstoffs.

Eine Verbindung der Formel $\overset{+\,-\,+}{\mathrm{O}\!=\!=}$ oder $\overset{-\,+\,-}{=\!=\!\mathrm{O}}$, z. B. $\mathrm{H}\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}$ oder $\overset{\shortparallel}{\mathrm{O}}\mathrm{H}$ existirt nicht, weil das Gleichgewicht nicht mehr da wäre. Das Hydroxyl lässt sich nur in Verbindungen annehmen. Es können nun, um die früher gewählten Beispiele einatomiger Elemente beizubehalten, entweder Wasserstoff, Kalium oder Chlor zutreten, um der nach aussen wirkenden Verbindungskraft zu begegnen.

Das Wasser ist eine völlig neutrale, wenn auch bei Einwirkung verschiedener Agentien leicht zersetzbare Verbindung. Wie im HH müssen auch hier (im HOH) die beiden Wasserstoffatome eine hinreichend verschiedene (positive und negative) Stellung einnehmen

können. Das Kalihydrat K.O.H ist dagegen eine starke Base, gleichwie das Unterchlorigsäurehydrat H.O.Cl eine entschiedene Säure. Der Wasserstoff kann weder dem stark positiven Kalium, noch dem stark negativen Chlor das gehörige Gegengewicht halten.

Wie die an einander gebundenen Atome KK und ClCl den allgemeinen electrochemischen Grundsätzen auf keine Weise widersprechen und sich sogar ihr eigenthümliches Streben in andere Verbindungen überzugehen leicht voraussehen lässt, so kann uns die Existenz der Verbindungen K.O.K und Cl.O.Cl ebensowenig befremdend erscheinen. Aber die unterchlorige Säure zersetzt sich leicht, sogar ohne merkbare äussere Veranlassung unter Explosion; das Kaliumoxyd ist eine nur schwierig darzustellende und sich äusserst leicht umsetzende Substanz, während z. B. das Stickstoffoxydul N^2O, das Kupferoxyd $\overset{\shortparallel}{Cu}O$, das Bleioxyd PbO, in welchen Verbindungen, gleich wie im Wasser, der electrochemische Charakter der Radicale mehr unbestimmter Natur ist, durch ihr allgemeines Verhalten gar nichts anormales zu erkennen geben.

Die Verbindungsart, welche den Eigenschaften des Sauerstoffs am vollständigsten entsprechen müsste, wäre endlich diejenige, wo sich neben einander ein stark positives und ein stark negatives Radical gebunden finden. Es sind diess die s. g. neutralen Salze, welche aber nur dann eine vollkommene Neutralität zeigen können, wenn die beiden Radicale (wie z. B. K und NO^2), jedes auf seiner Seite, wirklich von entsprechender Stärke sind. Das einfachste Beispiel einer solchen Verbindung wäre allerdings das K.O.Cl. Es fehlt aber diesem Körper, was beim ersten Blicke sehr auffallen muss, gänzlich das vorzüglichste Merkmal eines electrochemischen Ruhezustandes, nämlich die Beständigkeit gegen äussere Einflüsse, welche die völlig neutralen Salze so besonders kennzeichnet. Das Salz ist nur als s. g. Bleichflüssigkeit bekannt und in festem Zustande gar nicht dargestellt. Die hierbei wirkenden Factoren lassen sich bei genauerer Betrachtung kaum verkennen. Das negative Chlor kann, wie die Haloide überhaupt, an und für sich nur eine höchst geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff äussern. Das Kalium trägt zum Erheben der Verwandtschaft wenig bei, weil eben durch seine Gegenwart zwei andere Auswege, das electrochemische Gleichgewicht zu erreichen, dargeboten werden. Das Chlor wirkt vor allem halogen, und giebt die Möglichkeit, unmittelbar

mit Kalium ein in jeder Beziehung neutrales Salz zu bilden. Andererseits ruft das an Sauerstoff gebundene Kalium Eigenschaften des Chlors hervor, welche dem halogen wirkenden Elemente völlig abgehen. Das Chlor bildet mit Sauerstoff ein zusammengesetztes Radical ClO^2, welches nicht nur electrochemisch dem Kalium vollständig entgegenwirkt, sondern auch, wie die ähnlich zusammengesetzten Säureradicale überhaupt mit grosser Stärke den amphogenen Sauerstoff bindet. Aus K.O.Cl entstehen leicht durch einfache Umsetzung der Atome zwei völlig neutrale und sehr beständige Salze: das Chlorkalium und das chlorsaure Kali ($3K.O.Cl = 2KCl + K.O.ClO^2$).

214. **Beim freien Sauerstoff** liesse sich allerdings denken, dass ein polar wirkendes Atom auch in wirklich freiem Zustande existiren könne. Aber um wenigstens in solch einem Zustande mehr als momentan zu beharren, müsste ein wirkliches Gleichgewicht da sein, d. h. + und — müssten in gleichmässiger Vertheilung und einigermaassen entsprechender Stärke auftreten. Der Sauerstoff ist aber vorwaltend negativ. Das dem zu Folge äusserst starke Sättigungsstreben kann durch Vereinigung zweier Atome wenigstens annähernd befriedigt werden, und somit muss der entstehende gewöhnliche Sauerstoff als einigermaassen neutrale Verbindung, eher die Eigenschaften des indifferenten Wasserstoffs als des freien Chlors zu erkennen geben. OO entspräche gewissermaassen dem H^2O. Eine einfache Consequenz dieser Betrachtungsweise wäre nun ferner die Annahme, dass das chlorähnliche Ozon nichts als ein Zersetzungsproduct des gewöhnlichen Sauerstoffs sei, d. h. die freien Sauerstoffatome $\overset{-\,+}{\ominus}$ wären entweder durch die electrischen Funken auseinander gerissen, oder als Nebenproduct bei langsam vorsichgehenden Verbrennungsprocessen (z. B. des Phosphors bei gewöhnlicher,*) des Aethers bei erhöhter Temperatur) theilweise freigemacht. Die Eigenschaften des Ozons erklärten sich dann von selbst, ohne dass man mit Schönbein zwei verschiedene Sauerstoffarten, einen positiven und einen negativen ($\overset{+}{O}$ und $\overset{-}{O}$) nöthig hätte. Ein jedes frei wirkende Sauerstoffatom möchte seiner innersten Natur gemäss vorwaltend negativ wirken. Allein diese Auffassung liesse sich nicht mit den Ergebnissen der Versuche von Andrews und Tait, nach welchen beim Ozoniziren des Sauerstoffs eine Verdichtung erfolgen soll, vereinigen. Zwar könnte man dagegen einwenden, dass wir über die physikalischen Eigenschaften von Körpern dieser Art noch zu wenig wissen, um aus einigen wenigen Versuchen mit Sicherheit Folgerungen ziehen zu dürfen. Jedoch nehme ich keinen Anstand, der von Odling dieses Umstandes wegen vorgeschlagenen Ozonformel O^3 oder, dem Wasserstoffsuperoxyde entsprechend, $O.O^2$, den Vorzug zu geben. Es wäre dann als bewiesen anzusehen, dass das Sauerstoffatom wirklich der

*) z. B. $P^2 + 3H^2O + 2O^2 = 2(H^2.O^2.POH) + O$.

Art sei, dass es nur momentan in freiem Zustande bestehen kann. Die Ozonbildung wäre nicht nur eine Zersetzung: $O.O = O + O$, sondern zu gleicher Zeit eine Vereinigung des freigewordenen Atoms $O + O^2 = O.O^2$. Die Reactionen des Ozons erklären sich natürlich auf ganz dieselbe Weise, wenn man nur überhaupt mit einer unpaaren Atomzahl (O, O^3 u. s. w.) zu thun hat, unsere allgemeine Auffassung des Sauerstoffs würde sich überhaupt in keiner Weise verändern. Nur in Bezug auf das Ozon nehmen wir statt eines anormalen Nichtgebundenseins eine anormale Bindung derselben Art wie beim Wasserstoffsuperoxyde an. *)

Bekanntlich sind von Alters her die drei Elemente: Schwefel, Selen, Tellur neben dem Sauerstoff als Amphide bezeichnet worden. Sie bilden den natürlichen Uebergang zu der grossen Mehrzahl von zweiatomigen Elementen, bei denen die polare Wirkungsart wenigstens sehr undeutlich hervortritt, wenn sie auch wahrscheinlich nie ganz fehlt, bekanntlich meistens Metallen von mehr oder minder positiver Natur. Die Wirkungsart dieser Elemente weiter zu besprechen ist überflüssig.

215. Mit obiger Auseinandersetzung sind wir nicht weit gelangt. Der constante Verbindungswerth dieser in jeder Beziehung so wichtigen Grundstoffe, welche wir an die Spitze der beiden

*) Es scheint mir diese Erklärung des Ozons einfacher als die von H. L. Buff vorgeschlagene, nach welcher der Sauerstoff hier und im Wasserstoffsuperoxyde vieratomig gesetzt wird: $\overset{II}{O}.\overset{IV}{O}.\overset{II}{O}$ und $H^2.\overset{IV}{O}.\overset{II}{O}$. Wäre nur von diesen eigenthümlichen Körpern die Rede, so könnte man allerdings vollkommen folgerichtig in der anormalen Vieratomigkeit ebensowohl, wie in der anormalen Bindung die Ursachen der leichten Zersetzbarkeit suchen. Aber der Consequenz wegen muss man mit Buff auch im Bariumsuperoxyde den vieratomigen Sauerstoff annehmen ($\overset{II}{Ba}.\overset{IV}{O}.\overset{II}{O} + 2HCl = BaCl^2 + H^2.\overset{IV}{O}.\overset{II}{O}$). Ich sehe dann keinen Grund, warum nicht ebensowohl die übrigen Superoxyde, wie MnO^2, PbO^2, in derselben Weise formulirt werden sollten, denn es lässt sich schwierig denken, dass beim Leiten von Sauerstoff über die erhitzten Metalloxyde, BaO oder PbO, hier die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Metall, dort die des Sauerstoffs zum Sauerstoff die Vereinigung bewirke. Bedenkt man sich aber, wegen der Analogie mit PbO^2, im Bariumsuperoxyde die Vieratomigkeit dem Sauerstoff anzurechnen, so muss auch das Wasserstoffsuperoxyd anders aufgefasst werden. Auch meiner Ansicht nach ist die wechselnde Sättigungscapacität allgemeine Regel, aber es scheinen die gesammten Thatsachen dafür zu sprechen, dass eben der Sauerstoff eine Ausnahme der Regel bildet.

Es ist schon früher (S. 177) bemerkt worden, dass in dem verschiedenen Verhalten zum Chlorwasserstoff gar keine Veranlassung liege, die Superoxyde BaO^2, MnO^2 u. s. w. verschieden zu formuliren.

grossen Abtheilungen der Elemente gestellt haben, gehört zu den seltenen Ausnahmen. Die Einatomigkeit ist ebensowenig ein unerlässliches Merkmal für die Elemente der Wasserstoffgruppe, wie die Zweiatomigkeit für die in der Reihe des Sauerstoffs. So lange wir nicht die Mehratomigkeit und den Wechsel des Atomwerthes berücksichtigen, bleibt uns die grosse Mehrzahl der chemischen Erscheinungen noch völlig unerklärt.

Dass die verschiedenen Elemente eine gegenseitig verschiedene Sättigungscapacität zeigen können, bezweifelt jetzt Niemand. Die Zweiatomigkeit des Sauerstoffs, die Dreiatomigkeit des Stickstoffs ist nicht nur thatsächlich bewiesen, sondern erklärt sich auch ganz einfach durch die Annahme, dass im Sauerstoff zwei Einheiten [zwei Aequivalente der Einheit, zwei Atome erster Ordnung („atomes primordiaux“ Wurtz) oder Aehnliches], im Stickstoff dagegen drei Einheiten vereinigt wirken. Diese Annahme passt besonders gut auf die Theorie, welche die Möglichkeit eines wechselnden Atomwerthes ausschliesst. Was als ein-, zwei-, oder dreiatomig angenommen wird, muss unbedingt ein-, zwei-, oder dreiatomig sein. Wenn der Schwefel gleich wie der Sauerstoff nur zwei Atomeinheiten enthält, so kann er nur mit zwei Einheiten chemisch wirken. Mit einem Worte, die einseitig typische Auffassung zeichnet sich allerdings, rein theoretisch genommen, durch grosse Einfachheit aus. Sie erledigt auch die Schwierigkeiten jeder Art, welche sich bei der Erklärung der Verbindungsphänomene darbieten, ohne Frage auf die bequemste Weise. So erklärt sie das Zinnchlorür $SnCl^2$ ebenso leicht wie das Zinnchlorid $SnCl^4$ aus der Vieratomigkeit des Zinns, das Tellurchlorid $TeCl^4$ ebenso leicht wie das Tellurchlorür $TeCl^2$ aus der Zweiatomigkeit des Tellurs. Man braucht nur hier eine Sättigung theilweise, dort ein Streben des freien Chlors (ClCl) andere gesättigte Substanzen zu binden anzunehmen. Alles Schwankende und Unbestimmte ist glücklich entfernt. Was sich der gerade angenommenen Atomigkeit nicht anpassen lässt, hat mit der Atomigkeit überhaupt gar nichts zu thun.

Ganz anders gestaltet sich die Frage und vielfach vermehren sich die Schwierigkeiten, wenn man der Theorie keine andere Bedeutung zuerkennt, als die eines Versuches das thatsächlich Gegebene zu erklären, und somit die Theorie den Thatsachen, nicht umgekehrt die Thatsachen der Theorie unterordnet.

Für Berzelius gab es noch keinen Anlass die verschiedenen Verbindungsformen eines Elementes, wie $SnCl^2$ und $SnCl^4$ besonders zu erklären. Die eine Verbindung war ebenso natürlich wie die andere, das Zusammentreten der Atome nach mehreren Verhältnissen einfach eine Thatsache. Als man nun später darauf aufmerksamer wurde, dass z. B. die Verbindungsform $SnCl^4$ sich in vielen Fällen wiederholt, und dem zu Folge von einer gesetzmässig gegebenen Vieratomigkeit des Zinns zu reden anfing, sah man darin eine neue Errungenschaft der Forschung, welcher die frühere Erfahrung ohne weiteres weichen musste. Die Theorie forderte die konstante Atomigkeit und bezeichnete sie demgemäss als eine Grundeigenschaft der Materie. Wir haben unsererseits dem neuen Begriffe der Atomigkeit auch Rechnung tragen wollen, aber doch, um die theoretische Erklärung zu erleichtern, uns nicht zutrauen können, nur eine gewisse Verbindungsform eines Elementes als gesetzmässig gegeben anzusehen, während die übrigen, vielleicht ebenso gut und ebenso lange bekannten, fortwährend, wie vormals, dem Bereiche des Zufalls anheim fallen sollen. Wir haben die wechselnde Atomigkeit, und nicht nur die Atomigkeit als solche, als eine Grundeigenschaft der Materie auffassen müssen.

Dass ich eben jetzt den Versuch wage, diese nothgedrungen angenommene Art von Atomigkeit einigermaassen theoretisch zu erörtern, während doch eigentlich nur die electrochemischen Verhältnisse zu besprechen waren, rührt daher, dass ich auch den electrochemischen Gegensatz als eine Grundeigenschaft der Materie aufgefasst habe, und andererseits der bestimmten Ansicht bin, dass zwei Eigenschaften, welche die materiellen Atome so wesentlich kennzeichnen, dass wir kaum umhin können, sie mit dem Namen Grundeigenschaften zu belegen, auch in irgend einer Weise in näherer gegenseitigen Beziehung stehen müssen.

Indem ich die Aufmerksamkeit auf diese kaum zu verkennenden näheren Beziehungen hinlenke, beabsichtige ich keineswegs eine vollständig durchgeführte Erklärung der Atomigkeit zu liefern. Ein theoretisches Problem dieser Art bietet Schwierigkeiten dar, die sich vielleicht nie beseitigen lassen. Uebrigens befinden wir uns auf einem Felde der Wissenschaft, welches bisher nicht nur wenig angebaut, sondern sogar von der Mehrzahl der Chemiker mit voller Absicht gänzlich gemieden worden ist.

216. Schon die alltägliche chemische Erfahrung kann uns Anlass genug geben, einen gewissen innigeren Zusammenhang zwischen den electrochemischen Verhältnissen und der wechselnden Sättigungscapacität zu vermuthen.

So lässt es sich kaum übersehen, dass ein vorherrschend positives oder negatives Element, wenn es mit voller Kraft positiv oder negativ wirkt, immer die niedrigste Sättigungsstufe einnimmt.

Wenn die Haloide Cl, Br, J wirklich halogen wirken, d. h. entschieden negativ, so sind sie auch entschieden einatomig. Weil diese Art zu wirken der inneren Natur dieser Grundstoffe am besten entspricht, und also auch die bei weitem gewöhnlichste ist, sind die meisten Chemiker zu der Ansicht geführt worden, dass sie die ausschliessliche sei.

Wenn sich die Haloide mit Sauerstoff verbinden, wirken sie dagegen vorzüglich mehratomig, das Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenatomig, das Brom und Jod fünf- und siebenatomig. Die einatomige Chlorverbindung K.O.Cl geht leicht zu mehratomigen über.

Das relativ positive Jod giebt auch mit Chlor eine mehratomige Verbindung JCl^3. Das Chlor lässt sich bekanntlich gegen organische Säureradicale, wie Oxacetoyl $O.CO.CH^3$, austauschen, wahrscheinlich auf keine Weise gegen positive, wie Aethyl, Methyl, noch weniger gegen NH^4,K,Na.

Das Fluor, vielleicht unter allen Elementen das am stärksten negative, giebt keine einzige Verbindung, worin es selbst den positiven Platz einnimmt. Es wirkt auch ausschliesslich einatomig oder bei verdoppeltem Atomgewicht zweiatomig.

Wenn der Schwefel die negative Rolle des Sauerstoffs spielt, wirkt er entschieden zweiatomig, mit Sauerstoff verbunden entschieden vier- oder sechsatomig. Man hat auch hier nur die erstere Classe von Verbindungen berücksichtigen wollen, und dem zu Folge die Mehratomigkeit des Schwefels geleugnet.

217. Es ist eine alte, der Erfahrung entnommene Regel, dass die „einatomigen“ Metalloxyde die stärksten Basen sind.

Es würde nach unserer Ausdrucksweise heissen: Wenn die positiven Metalle vorzüglich positiv wirken, so wirken sie ein- oder zweiatomig oder überhaupt mit ihrem niedrigsten Verbindungswerthe.

Die Basen geben vor allem dadurch ihre Eigenschaft als Basen zu erkennen, dass sie mit Säuren Salze bilden, am einfachsten beim Ueberführen zu Haloidsalzen: z. B. $K^2O + 2HCl = 2KCl + H^2O$, $BaO + 2HCl = BaCl^2 + H^2O$. Die positive Kraft der Metalle wird in den entstandenen Salzen noch vollständiger in Anspruch genommen. Kalium und Barium geben mit Chlor nur die ein- und zweiatomigen Verbindungen, mag das höhere oder niedere Oxyd mit der Säure behandelt werden.

Dass auch die am stärksten positiven Metalle mit Sauerstoff mehratomige Superoxyde bilden, scheint vorzüglich darauf zu beruhen, dass der vollständig gebundene, zweiatomig und polar wirkende Sauerstoff viel weniger entschieden negativ functionirt, als das einatomige, so zu sagen rein negative Chlor. Wirkt der Sauerstoff dagegen amphogen, d. h. indem er zur Hälfte an ein anderes Radical gebunden ist, einatomig, so spielt er um so vollständiger die Rolle des Haloides, je mehr entschieden negativ das angebundene Radical wirkt. So giebt Bariumsuperoxyd mit Wasser ein entsprechendes Hydrat des fortwährend vieratomigen Bariums ($BaO^2 + H^2O$ oder $2H^2O = BaO.O^2.H^2$ oder $Ba.O^4.H^4$), mit der Schwefelsäure dagegen, ganz wie mit der Salzsäure, ein normales Salz des zweiatomigen Bariums, $\overset{IV}{B}aO^2 + H^2.O^2.SO^2 = \overset{II}{B}a.O^2.SO^2 + H^2O^2$; $BaO^2 + 2HCl = \overset{II}{B}aCl^2 + H^2O^2$.

Es könnte heissen: das vieratomige Barium ist positiv genug, um den zweiatomig wirkenden Sauerstoff und sogar das schwach negative einatomige O.H zu neutralisiren. Das Chlor dagegen, sowie die völlig gleichbedeutenden, an Sauerstoff gebundenen wahren Säureradicale $O.NO^2$, $O^2.SO^2$ rufen die gesammelte Kraft des zweiatomigen Bariums hervor.

$BaCl^4$ existirt nicht, $MnCl^4$ kann wenigstens dargestellt werden, $AsCl^5$ ist nicht haltbar, $SbCl^5$ ziemlich beständig. Jene sind mehr oder minder entschieden positiv, diese mehr oder minder deutlich ausgesprochen negativ.*)

*) Es möchte überflüssig sein zu bemerken, dass ich keineswegs der Ansicht bin, dass sämmtliche Verwandtschaftserscheinungen sich einer und derselben Ursache unterordnen lassen. Man kann nicht umhin den rein individuellen Eigenschaften der materiellen Körper Rechnung zu tragen, und sucht z. B. vergebens aus dem Vergleiche mit anderen analogen Verhält-

218. Die vor anderen mehratomig wirkenden Elemente sind überhaupt die electrochemisch unbestimmten, wie C, N u. s. w. Die niederen Verbindungswerthe spielen eine sehr untergeordnete Rolle, basische Oxyde fehlen. Der in vielerlei Hinsicht ganz isolirt stehende einatomige Wasserstoff wäre als eine sehr bemerkenswerthe Ausnahme zu betrachten. Doch wirkt er wenigstens entschiedener, entweder positiv oder negativ.

Von den mehratomigen Verbindungen sind die mit Sauerstoff am leichtesten zu erhalten (natürlich abgesehen von den Oxyden der edlen Metalle), am beständigsten und zugleich von der grössten allgemeinen Bedeutung. Dass sogar Metalle so entschieden positiver Natur wie Kalium und Barium höhere Oxydationsstufen geben können, ist bereits bemerkt worden und im Vorübergehen auch ein Versuch gemacht, aus den allgemeinen Eigenschaften des Sauerstoffs diesen auffallenden Umstand zu erklären. Wichtiger und zahlreicher sind die, nach ihrem ganzen Verhalten zu urtheilen, mehr normal mehratomigen Oxyde, worin der Sauerstoff die Rolle des Säurebilders spielt, indem er, theilweise viel inniger an die mehratomigen Elemente gebunden, zusammengesetzte negative Radicale entstehen lässt, deren Amphidverbindungen mit Wasserstoff (die Säuren) und mit Metallen oder anderen positiven Radicalen (die Salze) im ganzen Bereiche der Chemie von so ungemein grosser Bedeutung sind.

Die negative Kraft dieser Säureradicale (nach gewöhnlicher Ausdrucksweise: die Stärke der Säuren) beruht bekanntlich theils auf der electrochemischen Natur des mehratomigen Elementes, theils auf der Menge des sauermachenden Sauerstoffs. So wirkt das Sulfuryl SO^2 stärker negativ als das entsprechende Chromradical CrO^2, das Schwefelradical SO (Thionyl) stärker als das chemisch gleichwerthige Kohlenstoffradical CO (Carbonyl), SO^2 stärker als SO, C^2O^2 (Oxalyl) als C^2OH^2 (Glycolyl).

nissen die geringe Verwandtschaft des Silbers oder Platins zum Sauerstoff zu erklären. Lässt sich eine Mehrzahl der Erscheinungen unter den gegebenen allgemeinen Gesichtspunkt führen, so ist alles erreicht, was die theoretische Anschauungsweise beanspruchen kann. Der modificirende Einfluss der physikalischen Verhältnisse, wie Löslichkeit, Flüchtigkeit, Wärme, war Berzelius, als er seine electrochemische Theorie aufstellte, vielleicht ebenso gut bekannt, wie er jetzt ist.

Im ganzen Verhalten dieser Radicale spricht sich das Gesetz des Gegensatzes, das wir oben mit besonderer Rücksicht auf die einfachen Körper besprochen haben, deutlich aus.

Das saure $H.O.NO^2$ und das neutrale $K.O.NO^2$ sind typische, electrochemisch unbefriedigte oder völlig befriedigte Amphidverbindungen, den Haloidverbindungen HCl und KCl vollständig entsprechend.

Das Nitryloxyd $NO^2.O.NO^2$ ist ganz wie das Chloroxyd Cl.O.Cl insoweit eine anormale Verbindung, dass das Radical zu stark negativ ist, um, beiderseits den Sauerstoff bindend, das vollkommene Gleichgewicht herstellen zu können. Es ist bekanntlich eine äusserst leicht zersetzbare Verbindung. Das Acetoyloxyd (Essigsäureanhydrid) ist bei weitem beständiger, weil das Radical schwächer negativ ist.

Die wasserfreie Ueberchlorsäure $ClO^3.O.ClO^3$ kann nicht dargestellt werden. Die entsprechende Säure des schwach negativen Jods, die Ueberjodsäure $H.O.JO^3$, braucht nur erhitzt zu werden, um in das Anhydrid überzugehen. Die wasserfreie Jodsäure $O^2J.O.JO^2$ soll sich sogar direct aus der wässrigen Lösung abscheiden.

Ganz ähnlich verhalten sich die Oxyde der zweiatomigen Säureradicale, die sich vielleicht deshalb leichter darstellen lassen als diejenigen der einatomigen, weil der doppeltwirkende Sauerstoff leichter das, was schon an sich zusammenhängt, bindet, als zwei getrennt wirkende Radicale vereinigt. Sie sind um so haltbarer oder, mit anderen Worten, um so weniger begierig in Amphidverbindungen überzugehen, je schwächer negativ sie sind. $SO^2.O$ zersetzt sich mit Wasser äusserst leicht in $H^2.O^2.SO^2$; $CrO^2.O$ und SO.O können kaum Hydrate geben. Die stärker erregende Kraft der positiven Metalle ist hier nothwendig, um die Atome aus ihrem schon hinreichend vorhandenen Ruhezustande zu bewegen. Alle diese Verhältnisse wiederholen sich bei den einfachen Metallradicalen, nur in entgegengesetzter Richtung. BaO bindet Wasser unter starker Erhitzung; $Cu.O^2.H^2$ verwandelt sich schon im kochenden Wasser in Anhydrid CuO; das Oxyd des noch schwächer positiven Quecksilbers HgO muss mit Säuren behandelt werden, um eine wahre Amphidverbindung zu geben.

219. Vielleicht keine einzige chemische Erscheinung ist von so durchgreifender Bedeutung, wie das Streben der Säuren und

Basen den Neutralitätszustand zu erreichen. Die Mehrzahl der chemischen Reactionen ist dahin zu führen, die Säuren und Alkalien sind von Alters her unsere wichtigsten Reagentien gewesen.

Wir wissen, dass nicht nur die Säuren und Basen mit grosser Begierde einander binden ($H.O.\overset{-}{R}. + \overset{+}{R}.O.H = \overset{+}{R}.O.\overset{-}{R} + H^2O$), sondern auch, dass sogar die blosse Gegenwart einer starken Säure, wenn nur irgend die Möglichkeit dazu gegeben, die Entstehung des fehlenden basischen Radicals veranlasst, und umgekehrt.

Es giebt wohl kaum einen mehr entscheidenden Beweis für die in Rede stehenden Beziehungen zwischen dem Electrochemismus und der Sättigungscapacität der Grundstoffe, als diese mächtig prädisponirende Verwandtschaft der Säuren und Basen.

Ich habe schon früher diesen Gegenstand kurz besprochen. Er ist doch für unsere jetzige Untersuchung von so besonderer Wichtigkeit, dass ich noch einmal darauf zurückkomme.

Das soeben erwähnte Ueberführen des Bariumsuperoxydes in das basisch wirkende Metall ($BaO^2 + 2HCl = BaCl^2 + H^2O^2$) ist nur ein Beispiel von mehreren dieser Art. Die positive Kraft, welche die negativen Radicale in Anspruch nehmen, wird durch Erniedrigung der Sättigungscapacität gewonnen.

Das chromsaure Kali giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Salz des Chromoxydes: $K^2.O^2.\overset{VI}{Cr^2}O^5 + 4(H^2.O^2.SO^2) = K^2.O^2.SO^2 + \overset{IV}{Cr^2}.O^6.3SO^2 + 4H^2O + 3O$. Das sechsatomige Chrom geht in das positiv wirkende vieratomige über. Wir brauchen nur das Chromoxyd mit Alkalien zu schmelzen, um das negative Radical, d. h. das an Sauerstoff gebundene sechsatomige Chrom wiederherzustellen.

Noch deutlicher sprechen sich dieselben Verhältnisse in dem früher angeführten Beispiele der Manganoxyde aus. Wie Säuren $\overset{IV}{Mn}$ zu $\overset{II}{Mn}$ überführen, so wird durch Alkalien $\overset{II}{Mn}$ und $\overset{IV}{Mn}$ zu $\overset{VI}{Mn}$ gehoben.

Die schweflige Säure SO^2 kann im trockenen Zustande unter gewöhnlichen Umständen nicht höher oxydirt werden. In wässriger Lösung wird dagegen Sauerstoff leicht aufgenommen. Die wichtige Rolle des Wassers beim Schwefelsäureprocesse ist bekannt. Zwischen H^2O und $SO.O$ giebt es kaum ein Verbindungsstreben, ein um so stärkeres zwischen H^2O und $SO^2.O$. In diesem Falle ist also der Wasserstoff schon hinreichend positiv, um die Entstehung

des äusserst kräftig wirkenden negativen Radicals zu veranlassen. Aus H^2O, SO.O und O wird $H^2.O^2.SO^2$. Die Verbindungsfähigkeit des Schwefels vergrössert sich, $\overset{IV}{S}$ wird $\overset{VI}{S}$.

Wir lassen Chlor auf Kalihydrat wirken, und erhalten als Endproduct der Reaction neben Chlorkalium chlorsaures Kali:

$$6(K.OH) + 3Cl^2 = 5KCl + K.O.ClO^2 + 3(H.O.H).$$

Die Entstehung des starken Säureradicals des fünfatomigen Chlors ist durch die Gegenwart des an Sauerstoff gebundenen positiven Alkalimetalls unerlässlich bedingt.

Ein ähnliches Beispiel bietet die Salpeterbildung.

Eine starke Base, Sauerstoff und Stickstoff (aus Ammoniak oder anderen Verbindungen freigemacht) geben vereinigt ein neutrales Salz: $Ca.O^2.H^2 + N^2 + O^5 = Ca.O^2.2NO^2 + H.O.H.$ Die Reaction bleibt nicht bei der Bildung der salpetrigen Säure stehen. Nur der fünfatomige Stickstoff giebt mit Sauerstoff ein hinreichend negatives Radical, um das Calcium vollständig zu neutralisiren.

Wir wissen, dass auch hier unter günstigen Umständen sogar der Wasserstoff zur Entstehung des Nitrylradicals hinreichend prädisponirt. Der Stickstoff ist für sich unverbrennlich, aber wenn wir zu gleicher Zeit Wasserstoff verbrennen lassen, so entsteht Salpetersäure (Kolbe, Ann. Chem. Pharm. CXIX, 169). Man kann sich vorstellen, dass im ersten Stadium der Verbrennung HO entsteht. Dieser Körper kann aber nur im Bildungsmomente bestehen und muss sich weiter verbinden. Unter gewöhnlichen Umständen entsteht Wasser H.O.H, aber die Möglichkeit ist da, ein stärker negatives Radical als H zu binden. Die Verbindungskraft des Stickstoffs erhöht sich; neben H.O.H entsteht $H.O.\overset{V}{N}O^2$.

Unter denselben Umständen verbrennt der Schwefel zu Schwefelsäure, wenn auch nicht in grösserer Menge, weil hier nicht zwei Gase, die sich leicht innig mischen, sondern, wenn der Versuch ohne besondere Vorrichtungen zur Verdampfung des Schwefels ausgeführt wird, ein Gas und höchstens eine Flüssigkeit gleichzeitig wirken.

220. Wie ich bereits bemerkt habe, gehört der Stickstoff zu den vorzüglich mehratomigen Elementen, deren Verwandtschaften rücksichtlich der electrochemischen Verhältnisse auch wenig markirt hervortreten.

Die eigenthümlich unbestimmte Natur dieses merkwürdigen Grundstoffes spricht sich besonders eben darin aus, dass er, an und für sich sehr indifferent, ebensowohl mit Wasserstoff wie mit Sauerstoff gut charakterisirte Verbindungen giebt; deshalb im höchsten Grade interessant, weil sich zwei von ihnen vollständig, jenes (mit H) auf der positiven, dieses (mit O) auf der negativen Seite entsprechen. $H.O.NO^2$ nimmt unter den Säuren denselben Platz ein, wie $NH^4.O.H$ unter den Basen.

Der Stickstoff giebt uns also das seltene Beispiel eines Körpers, der nicht nur durch positive, sondern auch durch negative Impulse eine erhöhte Sättigungscapacität erlangen kann. Es fehlt ihm die Fähigkeit, mit voller Kraft wie das Chlor negativ, oder wie das Kalium positiv zu wirken. Nicht einmal die viel schwächere, wenn doch immer noch gut markirte Wirksamkeit des einatomigen Wasserstoffs steht ihm zu Gebote. Möglicherweise ist sogar im Oxydul N^2O die Einatomigkeit nur scheinbar da. Aber ein genügender Ersatz ist gegeben, indem er sich zur Fünfatomigkeit hebend, mit Wasserstoff und Sauerstoff Verbindungen hervorbringen kann, die uns, wie das kaustische Ammoniak, die Salpetersäure und der Ammoniumsalpeter, die Beispiele der seit alter Zeit bekannten drei Hauptfamilien der chemischen Substanzen, der Basen, Säuren und Salze darbieten.

Wie die Alkalien die Salpeterbildung bedingen, so wird die Entstehung des Ammoniaks durch Säuren erleichtert, aber von besonderem Interesse sind die Reactionen, bei welchen die Stickstoffsäure selbst die Entstehung der Stickstoffbase vermittelt.

Beim Einwirken von ziemlich verdünnter Salpetersäure auf Eisen und ähnliche Metalle, welche wenigstens aus den Säuren den Wasserstoff leicht austreiben (Fe, Zn u. s. w. können kaum in H.O.H, aber wohl in $H^2.O^2.SO^2$ das vorhandene Gleichgewicht stören), entsteht neben dem Metallsalze auch salpetersaures Ammoniumoxyd: z. B. $4Zn + 10(H.O.NO^2) = 4(Zn.O^2.2NO^2) + NH^4.O.NO^2 + 3H^2O$. Die beiden Oxydationsprocesse (auf Kosten des Wasserstoffs oder des leicht zersetzbaren Säureradicals) gehen neben einander her. H und NO oder N^2O wirken im Entstehungsmomente und unter dem prädisponirenden Einflusse der Säure auf einander; es entstehen Wasser und Ammoniumsalpeter.

Ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff wird nicht einmal durch den electrischen Funken in Verbindung gebracht; ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ohne Gegenwart von Wasser oder Alkalien vielleicht ebensowenig. Mengt man aber auf einmal Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und lässt den Funken durchschlagen, so entsteht salpetersaures Ammoniumoxyd (Saussure). Das neu entstehende Wasser leitet die Verbrennung des Stickstoffs ein. Die entstandene Salpetersäure prädisponirt zur Ammoniumbildung. Die Bedingungen einer neutralen Verbindung sind gegeben und diese entsteht, sobald nur der Anstoss da ist. Ein schöneres Beispiel der prädisponirenden Verwandtschaft lässt sich kaum aufsuchen.

Bringt man das schon fertige Ammoniak mit Säuren in Berührung, so ist nur eine einfache Addition nothwendig, um die neutrale fünfatomige Verbindung hervorzurufen. Der Wasserstoff des Säurehydrates ist eben das, was zum Ueberführen in Ammonium erfordert wird. $NH^3 + HCl = NH^4Cl$; $2NH^3 + H^2.O^2.SO^2 = 2NH^4.O^2.SO^2$.

Sogar dieser scheinbar ganz einfache Anlegungsprocess könnte als ein Beispiel der prädisponirenden Verwandtschaft aufgefasst werden. Das Streben der negativen Glieder der Säuren (Cl und $O^2.SO^2$) zur vollkommenen Neutralisation vermittelt die Entstehung des Ammoniums oder die gesteigerte Verbindungsfähigkeit des Stickstoffs.

Ein ganz ähnliches Beispiel, obgleich entgegengesetzter Ordnung, wäre die lebhaft vorsichgehende Verbindung zwischen schwefliger Säure und Barium- oder Bleisuperoxyd. Wir müssen in beiden Fällen nicht nur eine Umlagerung der Atome annehmen, sondern auch, und zwar vor allem, eine Veränderung der Sättigungscapacität zu Gunsten des Strebens nach electrochemischem Gleichgewicht.

Ammoniak und Chlorwasserstoff bilden Chlorammonium, schweflige Säure und Bariumsuperoxyd schwefelsaures Bariumoxyd:

$$H^3\overset{III}{N} + HCl = H^4\overset{V}{N}.Cl;\quad \overset{IV}{Ba}O^2 + \overset{IV}{S}O^2 = \overset{II}{Ba}.O^2.\overset{VI}{S}O^2.$$

Der dreiatomige Stickstoff wird fünfatomig, der vieratomige Schwefel sechsatomig. Einerseits wirkt das negative Chlor zur Entstehung eines basischen Radicales, andererseits das zur Zweiatomigkeit veranlasste, positive Barium zur Bildung des stark sauren.

Wenn man mit Kekulé zwischen $H^3N + HCl$ und H^4NCl keinen Unterschied finden will, so wäre freilich ebenso wenig zwischen $BaO^2 + SO^2$ und $Ba.O^2.SO^2$ ein Unterschied anzunehmen. Aber nach der Theorie der con-

stanten Atomigkeit, für welche Zahlen und Quantitäten alles bedeuten, haben die beiden Reactionen gar nichts mit einander gemein. Jene Verbindung ist entstanden, weil das Ammoniak die „typische Eigenschaft“ hat, Säuren zu binden, oder vielleicht vermöge der „Affinität der Molecule“ (Lehrb. S. 142), jene dagegen, weil die einander bindenden Sauerstoffatome auch auf etwas veränderte Weise einander binden können:

$$\overset{II}{Ba}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + S\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \overset{II}{Ba}\begin{matrix}\frown\\O\,O\\O\,O\\\smile\end{matrix}\overset{II}{S}$$

Ammoniak und Wasser binden einander mit geringer Stärke; $NH^4.O.H$ wird leicht zersetzt. Die eigentlichen Säuren geben verhältnissmässig viel beständigere Salze. Werden andererseits die Wasserstoffatome im Ammonium durch die entschiedener positiven organischen Alkoholradicale vertreten, so entstehen abgeleitete Ammoniumradicale von bedeutend gesteigerter Verbindungskraft. Das Tetraäthylammoniumoxydhydrat ist ganz beständig und wetteifert in alkalischer Kraft mit den wahren anorganischen Alkalien. Wenn aber organische Säureradicale, oder Alkoholradicale, welche durch Chloriren, Nitriren u. s. w. ihre positiven Eigenschaften eingebüsst haben, den Wasserstoff substituirend eintreten, so verringert sich je nach ihrer Zahl und Stärke die positive Kraft des ganzen Complexes. Das Ammoniak verliert zuletzt seine typische Eigenschaft Säuren zu binden, oder mit anderen Worten, der Anlass ist nicht mehr da, beim Einwirken von starken Säuren die Dreiatomigkeit zur Fünfatomigkeit zu steigern. Das Zuführen des vierten positiven Atomes reicht nicht hin, dem Säurerest (Cl oder $\overset{II}{O}.\overline{R}$), welchem die fünfte Stelle gebührt, das genügende Gegengewicht zu bieten.

Acetamid $\left.\begin{matrix}CH^3.CO\\H^2\end{matrix}\right\}N$ vereinigt sich noch mit Säuren, Diacetamid nicht. Anilin $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^2\end{matrix}\right\}N$ ist eine ziemlich starke Base, Dinitranilin nicht mehr; Glycocoll $\left.\begin{matrix}H.O.\overset{\frown}{CO.CH^2}\\H^2\end{matrix}\right\}N$ verbindet sich noch mit Säuren. Wird der als Säure wirkende Vertreter des Wasserstoffs durch Aetherification neutralisirt, so steigert sich die positive Kraft und zu gleicher Zeit das Verbindungsvermögen des Ganzen; Jodmethyl wird leicht angebunden und v. Schilling's jodwasserstoffsaure Dimethylamidoessigsäure $CH^3.CH^3.N.CH^2.CO.O.H + HJ$ erhalten (Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 97). Wie aus Kraut und Hartmann's Untersuchung (Ann. CXXXIII, 103) hervorgeht, ist diese Verbindung das Salz einer wahren Ammoniumbase, nämlich: $\left.\begin{matrix}CH^3.O.\overset{\frown}{CO.CH^2}\\H^2\end{matrix}\right\}CH^3.\overset{V}{N}.J.$

Dass das entsprechende Aethyltriäthylglycolammonium, der Triglycolamidsäureäther von Heintz, als Base wirkt, scheint ausser Zweifel; z. B. das Jodsalz würde sein:

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^5.O.\widehat{CO.}CH^2 \\ C^2H^5.O.\widehat{CO.}CH^2 \\ C^2H^5.O.\widehat{CO.}CH^2 \end{array}\right\} C^2H^5.\overset{v}{N}.J.$$

Wir wissen durch die schönen Untersuchungen von Heintz (Ann. Chem. Pharm. CXL, 264), dass, wie hier durch Einführen des Aethyls, so auch durch Amidiren der Säure die positive Kraft gesteigert werden kann. Die aus dem Aether mit Ammoniak erhaltene Ammoniakverbindung, das Triglycolamidsäuretriamid, verhält sich vollkommen als Base und giebt leicht mit Säuren Salze, z. B.

$$\left.\begin{array}{l} H^2N.CO.CH^2 \\ H^2N.CO.CH^2 \\ H^2N.CO.CH^2 \end{array}\right\} HN.J\ ^{*})$$

---

*) Beiläufig gesagt, scheint mir Heintz durch seine Art die Formeln zu schreiben zu etwas irrigen Schlüssen in Bezug auf seine interessante Triglycolamidsäure geführt zu sein. Er schreibt nämlich das Triglycolamidsäuretriamid $N\left\{\begin{array}{c} C^2H^2O \\ NH^2 \end{array}\right\}^3$ oder $N\left\{\begin{array}{l} N(C^2H^2O,HH) \\ N(C^2H^2O,HH) \\ N(C^2H^2O,HH) \end{array}\right.$ und betrachtet es demnach als ein Ammoniak des Oxyäthylenammoniums, worin „nothwendigerweise das Radical C^2H^2O innerhalb des Ammoniums enthalten sein muss“ (l. c. S. 276). Es wird nun der Schluss gezogen, dass auch der einsäurige Harnstoff eine ähnliche Zusammensetzung habe, also nach der Formel: $N\left\{\begin{array}{l} N(CO.HH) \\ H^2 \end{array}\right.$ das Amid des Carbammoniums ausmache. Ich will nur bemerken, dass das fragliche Triessigsäurederivat in keiner Weise Stickstoff an Stickstoff gebunden, also auch keinen Ammoniumkörper enthalten kann. Bei entsprechender Zusammensetzung wäre die Formel des Harnstoffs $\left.\begin{array}{r} H^2N.CO \\ H^2 \end{array}\right\}N$ oder $H^2\overset{III}{N}.\overset{IV}{C}O.\overset{III}{N}H^2$, das ist aber die gewöhnliche typische Formel $\left.\begin{array}{r} CO \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\}N^2$ des Carbamides atomistisch aufgefasst. Die Harnstoffformel von Weltzien $N\left\}\begin{array}{l} C^2H^2NO^2 \\ H^2 \end{array}\right.$ lässt, als rein empirisch, keine nähere Deutung zu, dagegen ist Kolbe's erste Harnstoffformel $\left.\begin{array}{r} (C^2O^2.H^2)N \\ H^2 \end{array}\right\}N$ (Ann. CXIII, 327) dieselbe, wie die von Heintz vorgeschlagene. Die später gegebene $\left.\begin{array}{r} C^2O^2.H^2N \\ H^2 \end{array}\right\}N$ (Zeitschr. für Chem. 1867; 50), nach welcher der Harnstoff ein Ammoniak wäre, worin „das Carbaminsäureradical $(C^2O^2)H^2N$ für ein typisches Wasserstoffatom fungirt“, ist wiederum die alte Carbamidformel: $H^2N.CO.NH^2$, die mir allerdings ihrer Einfachheit wegen wahrscheinlicher vorkommt als die sonst möglichen: $\left.\begin{array}{r} H^4N \\ CO \end{array}\right\}N$ und $\left.\begin{array}{r} H^2.CO.N \\ H^2 \end{array}\right\}N$. Die Einsäurigkeit könnte auf einerlei Ursachen beruhen, wie z. B. der vollkommene Indifferentismus (die Nichtsäurigkeit) des Dinitranilins oder der

Sind alle vier Wasserstoffatome im Ammonium durch Alkoholradicale vertreten, so muss die positive Kraft des Radicals ihr Maximum erreicht haben. Es liesse sich denken, dass die Empfänglichkeit des Stickstoffatomes für negative Einflüsse sich auch dadurch steigern müsse. Die merkwürdigen Tri- und Pentajodide des Tetramethylammoniums und ähnlicher Körper (Weltzien) könnten normale Verbindungen des bis zur Sieben- und Neunatomigkeit disponirten Stickstoffs sein. Man hat bisher nur aus der

---

Carbaminsäure. Die Relation des Harnstoffs zu den verwandten Körpern erklärt sich so am einfachsten. Es wäre:

Carbaminsäure = $H.O.CO.NH^2$
Harnstoff = $H^2N.CO.NH^2$.
Biuret = $H^2N.CO.NH.CO.NH^2$
Allophansäure = $H.O.CO.NH.CO.NH^2$ u. s. w.

Die in letzter Zeit in Kolbe's Laboratorium von Basarow (Ann. CXLVI, 142) beobachtete künstliche Bildung des Harnstoffs aus Ammoniumcarbonat scheint den letzten noch fehlenden Beweis zu liefern für die einfache Beziehung dieses Körpers zur Kohlensäure, derjenigen des Oxamids zur Oxalsäure vollständig entsprechend. Beim Erhitzen unter gewöhnlichen Umständen bis zur Verdampfungstemperatur entsteht zum Theil Carbaminsäuresalz:

$$H^4N.O.CO.O.NH^4 - OH^2 = NH^4.O.\widehat{CO.NH^2}.$$

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr wird auch das zweite Sauerstoffatom in Angriff genommen unter Entstehung von Carbamid:

$$H^4N.O.\widehat{CO.NH^2} - H^2O = H^2\widehat{N.CO}.\widehat{NH^2}.$$

Es lässt sich allerdings im Harnstoff das Radical der Carbaminsäure $\widehat{CO.NH^2}$ annehmen, aber kaum in anderer Weise als z. B. im Oxamid $H^2N.C^2O^2.NH^2$ das Radical der Oxaminsäure $C^2O^2.NH^2$. Aber eben aus diesem Umstande oder der Möglichkeit das eine, somit abgetrennte Glied des Ganzen als Säureradical zu betrachten, möchte sich die vielbesprochene Einsäurigkeit des Harnstoffs natürlich erklären, gleich wie die Indifferenz des Oxamides. $C^2O^2.NH^2$ wirkt als Vertreter von Wasserstoff in NH^3 negativ genug, um die Fünfatomigkeit des Ammoniakstickstoffs zu verhindern; $CO.NH^2$ übt eine solche Einwirkung nicht aus. Oder mit anderen Worten, das Oxalyl C^2O^2 theilt seinen negativen Charakter beiden Stickstoffatomen mit, das Carbonyl CO nur einem von beiden, d. h. demjenigen, der in die Carbaminsäure als Bestandtheil des Radicals eingeht, während z. B. das alkoholische C^2H^4 ein zweisäuriges Diamid $H^2N.C^2H^4.NH^2$ erzeugen muss. Kurz, nicht die verschiedene Constitution, sondern einfach die electrochemischen Verhältnisse entscheiden hier, wie in so manchen anderen Fällen, über die verschiedene chemische Wirkungsart des ganzen Complexes. Die Existenz eines zweisäurigen Carbamides möchte demnach ebenso zweifelhaft sein, wie die eines entschieden einsäurigen Oxamides oder Aethylenamides.

Jodverbindung des Radicals durch Addition entstehende Verbindungen dieser Art dargestellt, wie $Me^4NJ.J^2$; $Me^4NJ.J^4$; $Me^4NJ.Cl^2$ u. s. w. Vielleicht lässt sich die Verbindung $Me^4NCl.J^2$ nie darstellen.

221. Wir sind allmählich in das weite Gebiet der organischen Chemie eingeführt worden, und dürfen die Gelegenheit nicht versäumen, schliesslich auch über den Kohlenstoff, das vorzüglich wichtige organische Grundelement, einige Worte anzuführen, wenn wir auch in seinen zahllosen Verbindungen zur weiteren Erläuterung des uns zunächst liegenden Gegenstandes sehr wenige Beiträge zu suchen haben.

Der Kohlenstoff zeigt electrochemisch dieselbe unbestimmte Natur, wie der Stickstoff; an sich sehr indifferent, ist er unter geeigneten Einflüssen höchst verbindungsfähig. Wenn auch unter gewöhnlichen Umständen nur mit Sauerstoff (und Schwefel) direct vereinbar, was ihn als vorzüglich positiv bezeichnen könnte, zeigt doch das ganze Verhalten seiner Verbindungen, dass er, ganz wie der Stickstoff, dem Wasserstoff ebenso gut, wie dem Sauerstoff sich anpasst. Er giebt ebenfalls mit beiden Elementen Radicale, aber ihren basischen und sauren Eigenschaften nach viel weniger markirte. CO und CH^3 stehen den entsprechenden Verbindungen NO^2 und NH^4 weit nach, was z. B. schon daraus einleuchtet, dass die Verbindung $CH^3.H$, oder die gesättigte Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs, leicht erhalten wird, während NH^4 zur Ausfüllung der noch fehlenden Verwandtschaftseinheit nothwendig ein entschieden negatives Glied aufnehmen muss. Die niedrigste Sättigungsstufe ($\overset{\shortparallel}{C}$) ist auch hier, wenn gleich nicht in demselben Grade wie beim Stickstoff ($\overset{\shortmid}{N}$), von untergeordneter Bedeutung. Was übrigens den Kohlenstoff besonders kennzeichnet, ist theils sein ungewöhnlich grosses Vermögen, sich selbst und andere ähnlich wirkende mehratomige Elemente zu binden, — eine im höchsten Grade bedeutungsvolle Eigenschaft, welche auch ihrerseits für die sehr unentschiedene Natur des Elementes sprechen möchte, — theils seine vielleicht auf derselben Ursache beruhende eigenthümliche Starrheit oder Vorliebe zum Beharren in dem jeweiligen Zustande, in welchen er einmal gerathen ist.

Man könnte also dieser Eigenschaft anrechnen, dass der Kohlenstoff auch durch die stärksten Impulse nie zur Sechsatomigkeit

angeregt wird, sondern fortwährend auf der zweiten Verbindungsstufe stehen bleibt. Bei der andererseits sehr geringen Bedeutung der niedrigsten Verbindungsform ist also diese zweite Sättigungsstufe, die Vieratomigkeit, als die unbedingt vorwaltende anzusehen. Wenn wir diese Umstände berücksichtigen, so ist eigentlich kein Grund, den vieratomigen Kohlenstoff mit dem fünfatomigen Stickstoff, oder $\overset{IV}{C}O$ mit $\overset{V}{N}O^2$, $\overset{IV}{C}H^3$ mit $\overset{V}{N}H^4$ zu vergleichen. Die Kohlensäure entspricht nicht der Salpetersäure, sondern der salpetrigen Säure (CO nicht NO^2, sondern NO), der Methylwasserstoff nicht dem Chlorammonium, sondern dem dreiatomigen Ammoniak. Die viel schwächer negativen oder positiven Eigenschaften der Kohlenstoffradicale bieten somit gar nichts Bemerkenswerthes mehr. Nur tritt das Vermögen als Radicale zu wirken bei den Kohlenstoffverbindungen deutlicher hervor, als bei den correspondirenden des dreiatomigen Stickstoffs. CH^3 bildet das vollkommene Uebergangsglied zwischen NH^2, welches kaum als Radical wirkt, und NH^4, das ausschliesslich als entschieden positives Radical functionirt. NH^3 lässt sich kaum in NH^2Cl überführen, CH^4 zeigt dieselbe Beständigkeit wie CH^3Cl, NH^5 existirt nicht. Liesse sich einmal der Kohlenstoff zur Sechsatomigkeit erheben, so würden wir wahrscheinlich in $CH^5.Cl$ ein Salz erhalten, welches noch vollständiger als Chlorammonium die Eigenschaften des Chlorkaliums zu erkennen gäbe, in $CH^5.O.H$ eine stark kaustische Base und in CO^3 das Anhydrid einer Säure, welche der Schwefelsäure in ganz derselben Weise entspräche, wie die schweflige Säure der Kohlensäure CO^2 vollkommen entspricht; C und S gehören derselben Hauptgruppe von Elementen an. Zwischen CO^2 und SO^2 muss also aus natürlichen Gründen eine vollständigere Uebereinstimmung obwalten, als zwischen der Kohlensäure und der salpetrigen Säure. Man hat ja sogar, Dank der früher angedeuteten starken Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu mehratomigen Elementen, die electrochemischen Verschiedenheiten zu beseitigen gewusst und vieratomige Schwefelverbindungen, wie SMe^3J, dargestellt, welche den normalen des Kohlenstoffs, wie CH^3J, vollkommen entsprechen. Der Kohlenstoff ist, so zu sagen, ein Schwefel, der bei geringerer negativer Stärke auf der zweiten Verbindungsstufe stehen bleibt.

Die oben angedeutete Eigenschaft des Kohlenstoffs oder die coërcitive Kraft, welche das Atom dieses Elementes beherrscht,

spricht sich ferner in dem höchst bemerkenswerthen Umstande aus, dass auch solche Elemente, welche an und für sich eine sehr geringe Verwandtschaft zum Kohlenstoff äussern, einmal auf irgend einem Umwege daran gebunden, mit sonderbarer Stärke daran haften bleiben, ohne ihren verschiedenartigen electrochemischen Charakter auf gewöhnliche Weise oder durch den leichten Austausch gegen andere deutlicher zu erkennen zu geben. Es entstehen so die bekannten Substitutionsproducte, wie aus der Essigsäure $H.O.CO.CH^3$ die Trichloressigsäure $H.O.CO.CCl^3$, aus dem Aethylen C^2H^4 das Monobromäthylen C^2H^3Br. Ich habe diesen Gegenstand schon früher besprochen und finde keinen Anlass weiter darüber zu reden. Wir wissen aus der Erfahrung, dass die mehratomigen Elemente, und zwar vor anderen der Kohlenstoff, diese Eigenschaft besitzen, mit besonderer Festigkeit andere Atome zu binden. Das allgemeine Gesetz des Gegensatzes verliert dadurch keineswegs seine Gültigkeit. Die vermehrte negative oder verringerte positive Kraft der chlorirten Körper, wie der Trichloressigsäure und des Chloranilins, die verschiedene Wirkungsart des Chlors im Chloracetyl $CH^3.CO.Cl$ und Chloräthyl $CH^3.CH^2.Cl$, im Tri- und Monochlormethyl CCl^3 und $CH^2.Cl$ beweist hinreichend, dass die mehr oder minder fest gebundenen Chloratome doch nie ihre negative Natur ganz verläugnen.

Wenn sich zwei oder mehrere Kohlenstoffatome gleichsam zu neuen Elementen $(C^2)^{VI}$, $(C^6)^{XIV}$, $(C^6)^{VI}$ verdichten, so scheint sich die Eigenschaft, welche wir dem Kohlenstoff zuerkannt haben, in dem Maasse zu steigern, je grösser die Zahl der zusammengetretenen Atome, und besonders je inniger und vollständiger ihre gegenseitige Bindung wird. So scheinen sich nur die höheren Glieder der Fettsäuren nitriren zu lassen. So giebt es wohl kaum eine andere Gruppe von Kohlenstoffverbindungen, deren Substitutionsproducte so leicht darstellbar sind und einen so auffallend festen Zusammenhang zeigen, wie die Phenyl- und Naphtylgruppen. Das Chlorphenyl C^6H^5Cl lässt sich nicht durch den gewöhnlichen doppelten Austausch zersetzen, d. h. das Phenyl C^6H^5 zeigt die Eigenschaften eines Radicals nicht in dem Grade, wie das Methyl in CH^3Cl, das Aethyl in C^2H^5Cl, was sich besonders deutlich kund giebt, wenn eben diese Radicale, wie durch die wichtigen Untersuchungen von

Fittig und Tollens nachgewiesen worden ist, im Toluol, Xylol u. s. w., als Vertreter des Wasserstoffs im Phenylcomplex auftreten*). Aber nach der bekannten Benzolformel von Kekulé wären ja nicht nur die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd mit zwei und zwei Verwandtschaftseinheiten an einander gebunden, sondern sie bilden ausserdem eine in sich selbst geschlossene Kette. Irgend eine auf der Polarität beruhende Verschiedenheit wäre also a priori gar nicht anzunehmen. Mittlerweile zeigt die Existenz von Isomeren der höheren Haloidderivate, dass sogar in solch einem Falle Chlor und Wasserstoff sich electrochemisch nicht identificiren lassen.

Weil der Kohlenstoff nie sechsatomig auftritt und, so lange er zweiatomig, nirgends positiv wirkt, so muss natürlich der prädisponirende Einfluss der Säuren und Basen sich bei chemischen Reactionen im organischen Gebiete auf ganz andere Weise äussern, als bei den früher angeführten Beispielen aus der anorganischen Chemie. Es wird nie eine Erniedrigung oder Erhöhung der Sättigungscapacität in Frage kommen. Aber es fehlt deshalb, und zwar vor allem bei den Basen, gar nicht an Auswegen, das Neutralitätsstreben zu befriedigen. Säureradicale können auch hier hervorgebracht werden durch Aufnahme von Sauerstoff. Als einziger, obgleich allerdings sehr wichtiger Unterschied kann angeführt werden, dass anstatt einer directen Addition von Sauerstoff, wie bei Entstehung der anorganischen Säuren, der Sauerstoff hier substituirend eintreten muss, indem sich eine entsprechende Menge von Wasserstoff oder Stickstoff ausscheidet. Bekanntlich kann dieses Resultat in verschiedener Weise erzielt werden, durch Wasserzersetzung, durch einfache Umlagerung der Atome, durch Spaltung u. s. w.

Methylalkohol und Kalihydrat geben formylsaures Kali und freien Wasserstoff:

$$H.O.CH^3 + K.O.H = K.O.COH + 2H^2;$$

*) Einen anderen, sehr interessanten Beweis für den ausserordentlich festen Zusammenhang in dem Phenylcomplexe liefern uns die sauerstoffhaltigen Chinone, in denen zwei Sauerstoffatome die Plätze zweier Wasserstoffatome einnehmen und gleichsam um jeden Preis den einmal eingenommenen Platz behaupten, mögen sie zur vollständigen Sättigung Wasserstoff oder etwas Aehnliches vorfinden (Hydrochinon $C^6H^4{}^{OH}_{OH}$), oder in Ermangelung eines Anderen gegenseitig sich selbst binden müssen (Chinon $C^6H^4{}^{O}_{O}$). Graebe. (Zeitschr. f. Chem. 1867, 39).

Cyanwasserstoff giebt mit Kalihydrat formylsaures Kali und Ammoniak:

$$H.CN + K.O.H + H.O.H = K.O.COH + NH^3.$$

Bekanntlich ist diese Reaction von unbeschränkt allgemeiner Gültigkeit. Aus R.CN (R = ein beliebiges Alkoholradical) und kaustischem Kali erhalten wir die entsprechende Säure H.O.COR, wie aus Cyanäthyl Propionsäure, aus Cyanäthylen Bernsteinsäure, aus Cyanglycolsäure $H.O.CO\frown CH^2.CN$ Malonsäure $\begin{matrix} H.O.CO \\ H.O.CO \end{matrix} CH^2$ u. s. w.

Dass hierbei die starken Säuren (HCl etc.) dieselbe Wirkung ausüben, wie die starken Basen, erklärt sich einfach aus der Entstehung des Ammoniaks, durch welches die angewandte Säure gesättigt werden kann, wie im vorigen Falle das Alkali durch die neuentstehende Säure.

Bittermandelöl und kaustisches Kali geben benzoësaures Kali und Wasserstoff:

$$C^6H^5.COH + K.O.H = K.O.CO\frown C^6H^5 + H^2.$$

Phloretin mit Kali behandelt giebt Phloretinsäure und Phloroglucin. Leitet man Campherdampf über Natronkalk, so bildet sich Campholsäure. Wir schmelzen die schwierig zu charakterisirenden Harze mit Alkalien und erhalten neben Säuren, die das Alkali binden, verschiedene wohl charakterisirte Nebenproducte.

222. Aber das Streben der starken Basen Säuren zu binden, braucht nicht bewiesen zu werden. Andererseits liefern uns ja die Verbindungserscheinungen in der organischen Chemie aus schon angeführten Gründen keine directen Aufschlüsse über den Zusammenhang dieses Strebens mit der Sättigungscapacität der Grundstoffe.

Was wir aus diesem lockenden Gebiete der Wissenschaft uns bemerkt haben, widerspricht keineswegs den allgemeinen Schlussfolgerungen, zu denen uns die mehr augenfälligen Verhältnisse in der anorganischen Chemie veranlasst haben. Der Kohlenstoff mit seiner entschiedenen Vieratomigkeit und seinem zu gleicher Zeit sehr schwach markirten electrochemischen Charakter steht allerdings nicht vereinzelt da. Der Kiesel, welcher in der anorganischen Natur einigermaassen dieselbe Stellung einnimmt, wie der Kohlenstoff in der organischen Schöpfung, ist aller seiner Verschiedenheit ungeachtet nur eine andere Variation desselben Themas. Die schwach sauer wirkende Kieselsäure war bis vor kurzer Zeit die einzige bekannte Sauerstoffverbindung dieses Elementes. Das vieratomige Titan bildet den natürlichen Uebergang zum Zinn, wo neben dem schwach sauren oder, wie sich ebensowohl sagen lässt, schwach basischen Oxyde SnO^2 schon eine bestimmt basische zwei-

atomige Verbindung SnO auftritt, bis endlich das Blei, mit seinem der Einwirkung von starken Säuren nicht widerstehenden Superoxyde PbO^2, die Reihe der entschieden zweiatomigen und entschieden basisch wirkenden Metalle öffnet. Suchen wir in der Wasserstoffgruppe die Elemente hervor, welche ebenfalls auf der zweiten Sättigungsstufe hartnäckig stehen bleiben, so begegnen wir im Bor dem vollkommensten Gegenstück des Siliciums, im Golde dem Analogon der Platinmetalle.

223. Durch diese verschiedenen Gebieten der Wissenschaft entnommenen Beispiele habe ich die innige Beziehung zwischen dem electrochemischen Gegensatze und dem Gesetze der Sättigung nachweisen wollen. Es wird jetzt meine Aufgabe sein, diese unverkennbare Beziehung eingehender zu erörtern, und, so weit es für jetzt möglich, das thatsächlich Festgestellte theoretisch zu erläutern.

Berücksichtigen wir zunächst, dass die Sättigungscapacität der Grundstoffe in den beiden verschiedenen Reihen sehr regelmässig sprungweise wechselt, von ein zu drei, fünf, sieben; von zwei zu vier, sechs, acht — die Zahl der nicht blos scheinbaren Abweichungen ist wenigstens sehr geringfügig — und erkennen wir den polaren Eigenschaften des Sauerstoffs eine mehr als zufällige Bedeutung zu, so haben wir zur näheren Beurtheilung des uns vorliegenden Gegenstandes wenigstens einige feste Anhaltspunkte gewonnen.

224. Wir denken uns die materiellen Atome mehr oder minder vorwaltend positiv oder negativ, und zu gleicher Zeit polar wirkend.

Der erstere Umstand bestimmte ihre Neigung, Verwandtschaften in der einen oder anderen Richtung zu äussern, der letztere dagegen wäre die vor allem bestimmende Ursache der Regelmässigkeit im Wechsel des Sättigungsvermögens. Doch ständen beide Seiten mit einander in der innigsten Wechselwirkung.

Es muss hier bemerkt werden, dass unsere Auffassung des Polaritätsbegriffs nicht mehr unverändert diejenige von Berzelius sein kann. So lange es sich nur um einatomig wirkende Elemente oder Atomcomplexe handelte, war auch nur von Polarität zwischen zwei verschiedenen Atomen (einem positiven und einem negativen) die Rede. Die Mehratomigkeit der Elemente zwingt uns

auch die verschiedene Wirkungsart der einzelnen Angriffspunkte zu berücksichtigen. Neben dem gegensätzlichen Verhältnisse in Bezug auf andere Atome denken wir uns also eine polare Vertheilung der Verbindungskräfte in dem Atome selbst, sowohl an und für sich gegeben, als noch mehr durch Impulse von Aussen gesteigert. Es ist im Folgenden überhaupt von dieser Art Polarität die Rede.

Zur Gewinnung einer grösseren Anschaulichkeit führen wir auch hier unsere graphischen Zeichen ein. Die Zeichen:

〰〰〰 und 〰〰〰

dienen uns also zur Bezeichnung der beiden grossen Familien der Elemente, jenes derjenigen des Wasserstoffs, dieses derjenigen des Sauerstoffs. Es wird dabei unserer Erfahrung gemäss angenommen, dass die Elemente mehratomig wirken können, d. h. die Fähigkeit besitzen, mehr als ein Atom (oder im letzteren Falle mehr als zwei Atome) eines einatomig wirkenden Elementes zu binden. Die Zeichen sind nicht geschlossen, um dadurch anzudeuten, dass wir für den Augenblick ganz dahingestellt sein lassen, ob die letzte Grenze der Verbindungsfähigkeit bei fünf und sechs oder anderswohin verlegt werden muss. Kurz, es sind Zeichen für Elemente, die mehratomig wirken können.

225. Wir denken uns nun ein *mehratomiges Element der Sauerstoffgruppe* mit einem *einatomig* wirkenden Elemente in Verbindung tretend. Es entstände die Verbindung:

〰O〰
〰〰〰

Findet sich im materiellen Atome die leiseste Neigung zur Polarität, so kann eine derartige Verbindung nicht das Sättigungsstreben befriedigen.

Es wäre, um ein grobes Gleichniss zu benutzen, ein Wagebalken, welcher bei einseitiger Belastung das Gleichgewicht verlieren müsste, oder etwas besser, weil es sich um gegenseitig anziehende Kräfte handelt, ein Magnet, in dem bei Annäherung des + Poles eines anderen Magneten zu einem Punkte zwischen der indifferenten Mitte und dem — Pole die gleichmässige Vertheilung der magnetischen Fluida gestört würde.

Das Gleichgewicht kann aber leicht hergestellt werden: des Wagebalkens bei Anlegung eines anderen Gewichtes derselben Schwere in gleicher Entfernung vom Ruhepunkte, des Magneten durch Annäherung eines anderen gleich starken Magneten zu dem

entsprechenden Punkte jenseits der Mitte, endlich des chemischen Atomes durch Anlagerung eines zweiten Atomes gleicher Verbindungskraft oder durch Entstehen der Verbindung:



Ist das zur Verbindung strebende einatomige Element in hinreichender Menge vorhanden, und sind zu gleicher Zeit die äusseren Umstände für eine fortgesetzte chemische Thätigkeit günstig, so können wir uns die ähnliche Anlagerung eines dritten Atomes vorstellen.

Es entstände der Körper:



Aber auch diese Verbindung müssen wir unnatürlich finden. Soll sich das Gleichgewicht erhalten, so muss unbedingt das hinzugekommene dritte Atom die gleichzeitige Anlagerung eines entsprechenden vierten mit sich führen. Die zweite Verbindungsform wird also:

Dasselbe Spiel der anziehenden Kräfte kann sich weiter fortsetzen. Statt:

wird die dritte Verbindung:

Das allgemeine Resultat wäre, dass *ein elementares Atom der Sauerstoffgruppe nur zwei, vier, sechs, acht .... Atome der Wasserstoffgruppe binden kann.*

226. Tritt aber ein *zweiatomig* wirkendes Element mit dem ersten mehratomigen in Verbindung, so wäre nach derselben Anschauungsweise der zunächst entstehende Körper:

also eine vollkommen normale Verbindung. Der Wagebalken wäre auf beiden Seiten gleichmässig belastet.

Die durch Anlagerung eines zweiten Atomes entstehende Substanz:

müsste beim ersten Blicke anormal erscheinen, weil augenscheinlich eine Störung des Gleichgewichtes nicht ausbleiben könnte. Aber,

um beim Gleichnisse des Wagebalkens stehen zu bleiben, durch eine einfache Verschiebung der gleich schweren Gewichte lässt sich das Gleichgewicht wieder herstellen. Es findet eine Umlagerung der Atome statt, und wir erhalten die allen Forderungen entsprechende Verbindung des jetzt vieratomig wirkenden Elementes:



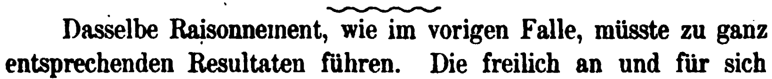
Beim Zutritt eines dritten Atomes, wobei wir uns eine rückgängige Verschiebung denken müssen, entsteht die normale Verbindung des sechsatomigen Elementes:



Ein mehratomiges Element der Sauerstoffgruppe müsste also eine beliebige Zahl von zweiatomig wirkenden Atomen, ein, zwei, drei, vier etc., aufnehmen können.

227. Untersuchen wir ferner, wie unter den gegebenen Voraussetzungen ein mehratomiges Element der Wasserstoffgruppe, in Verbindung tretend, sich verhalten wird, so wissen wir zuvörderst aus der Erfahrung, für deren Ergebnisse wir nur einen einfachen Ausdruck suchen, dass es mit einem einzigen Atome eines einatomig wirkenden Elementes Verbindungen giebt, die sich in jeder Hinsicht normal verhalten.

Das polar wirkende Atom dieser Art entspräche bei solcher einfachen Bindung der graphischen Formel:



Dasselbe Raisonnement, wie im vorigen Falle, müsste zu ganz entsprechenden Resultaten führen. Die freilich an und für sich denkbaren Verbindungen:

 und

wären des gestörten Gleichgewichtes wegen unzulässig. Höhere Verbindungen können auch hier nur in dem Falle aus der einfachst möglichen entstehen, dass gleichzeitig zwei und zwei Atome hinzutreten. Die normalen Verbindungen wären:

 und

Ein mehratomiges Element der Wasserstoffgruppe würde also nur ein, drei, fünf, sieben .... Atome eines einatomigen Elementes binden können.

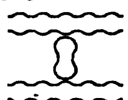
228. Beim Zusammentreten des in Rede stehenden mehratomigen Elementes der Wasserstoffgruppe mit einem zweiatomig wirkenden, wäre die einfachste Verbindung:

Aber dieser Körper entspricht nicht unserem Polaritätsgesetze. Das Gleichgewicht kann nicht da sein. Durch eine Verschiebung des Atomes, z. B. zu

wird die Sache nur noch schlimmer, der Wagebalken nur noch tiefer nach rechts heruntergedrückt. Auch wird die Gleichgewichtslage nicht hergestellt, wenn wir noch ein Atom zutreten lassen zur Entstehung der Verbindung:

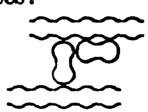
Wir werden also unerbittlich zu der allgemeinen Schlussfolgerung geführt, dass **ein** elementares Atom der Wasserstoffgruppe weder mit einem, noch mit zwei, drei, vier, fünf . . . . zweiatomig wirkenden Atomen, überhaupt in keinem Verhältnisse mit einem zweiatomigen Elemente normale Verbindungen geben kann.

Aber die Möglichkeit ist da, dass das zweiatomige Element nur zur Hälfte, also ganz wie ein einatomiges, wirkt, indem es auf einmal zwei Atome des mehratomigen Elementes bindet. Es liesse sich eine Verbindung denken, deren Zusammensetzung folgender graphischen Formel entspräche:

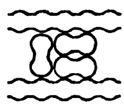


Es liegt in unserer vorausgesetzten Grundeigenschaft der Materie nichts, was die Existenz einer derartigen Verbindung verböte. Es wäre also dieses die einfachst mögliche Verbindung der in Rede stehenden Elemente.

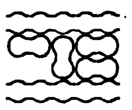
Wir können nun auf dem so erhaltenen Grunde weiter fortbauen. Das erste zutretende Atom gebe bei gehöriger Verschiebung die normale Verbindung des zu gleicher Zeit ein- und dreiatomig wirkenden Elementes:



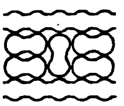
Das nächste zur Verbindung strebende Atom hat, gleich wie das vorige, die Wahl frei zwischen den beiden mehratomigen Atomen. Wir können uns bis auf weiteres denken, dass es am liebsten dort seine Stelle wählt, wo sich noch die meisten leeren Plätze finden. Wir erhielten so eine Verbindung des ausschliesslich dreiatomig wirkenden Elementes:



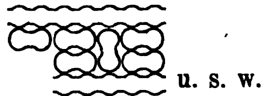
Ein neu zutretendes Atom muss wiederum eine Verschiebung zur Folge haben. Die Verbindung des zu gleicher Zeit drei- und fünfatomigen Elementes würde:



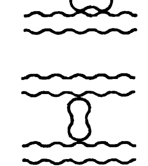
und endlich die des ausschliesslich fünfatomigen:



Wollten wir die Anlagerung sich noch weiter fortsetzen lassen, so wäre die nächste Verbindung des fünf- und siebenatomigen Elementes:

 u. s. w.

Ohne Frage zeigen sich die Verhältnisse hier so verwickelt, dass wir kaum der Versuchung entgehen können, für den Augenblick unsere strengen Polaritätsgesetze zu vernachlässigen, und, wenn gleich zögernd, die Möglichkeit auch von Verbindungen von einem einzeln wirkenden Atome des mehrwerthigen Elementes einzuräumen. Je schwächer markirt die Polarität hervortritt, desto wahrscheinlicher wäre z. B. die Existenz der Verbindung:



neben der normalen

Wir würden also, diess zugegeben, auch in der Wasserstoffgruppe mit zweiatomig wirkenden Elementen zu thun haben, allerdings doch mit der wichtigen Beschränkung, dass das angebundene Element selbst zweiatomig sein müsse. Bei Verbindungen mit einatomig wirkenden haben wir keinen Grund die Zweiatomigkeit zuzulassen.

Wenn es aber auch derartige Ausnahmen gäbe, so dürfen wir doch die Regel nicht ausser Acht lassen, die sich aus der vorhergehenden Auseinandersetzung ergiebt, dass ein zweiatomiges Element nur mit zwei Atomen eines mehratomigen der Wasserstoffgruppe normale Verbindungen giebt, und zwar diese in jedem beliebigen Verhältnisse, d. h. so, dass auf die gegebenen zwei Atome 1, 2, 3, 4, 5 oder mehr Atome des zweiatomig wirkenden kommen.

229. Wir haben bisher die mehratomigen Elemente nur in ihren Verhältnissen zu ein- und zweiatomigen in Betracht gezogen, wie z. B. in ihrem Verhältnisse zum Wasserstoff und Sauerstoff, welche, wie es scheint, einzig in ihrer Art, nie einen Wechsel des Atomwerthes zulassen und deshalb als Prototypen der ein- und zweiatomigen Elemente, angesehen werden können.

Wie verhalten sich aber zwei mehratomig wirkende Elemente, wie überhaupt Grundstoffe jeder Art bei Einwirkung auf einander?

Wir können nicht mehr die Frage so allgemein fassen, wie es uns im vorigen Falle möglich war. Es handelt sich nicht mehr um eine grössere oder geringere Zahl zutretender Atome von einer gleichen, im Voraus gegebenen, möglichst einfachen chemischen Valenz, deren Anlagerungsart nur auf dem allgemeinen polaren Zustande der Materie beruhen sollte; oder, um das oft benützte Gleichniss noch einmal anzuwenden, es handelt sich nicht mehr um das blosse Anlegen von Gewichten gewisser Schwere mit steter Beibehaltung des Ruhezustandes; wir müssen hier, um uns die verwickelten Verhältnisse einigermaassen klar zu machen, auch die besonderen Eigenschaften der verschiedenen Materien, die electrochemische Individualität der Elemente zu Rathe ziehen.

230. Das Streben der Atome zur gegenseitigen Bindung muss eine Ursache haben. Wir nennen die Ursache der Wechselwirkung zweier Körper eine Kraft, und bezeichnen sie hier mit Ber-

zelius als electrochemische Kraft, oder, wenn es uns so lieber ist, als Kraft des Gegensatzes. Das Positive und Negative, + und — streben zur gegenseitigen Ausgleichung. Die Kraft äussert sich als Anziehung, das Resultat ist eine fortdauernde Bindung, wie wenn das Magnet das weiche Eisen anzieht und dauernd festhält.

Als materielle Körper müssen die Atome*) ein gewisses Gewicht haben. Wir leiten daraus die festen Proportionen dem Ge-

*) Ich habe es nicht nöthig gefunden, den Begriff der Atome an sich zu besprechen, weil ich bei dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft ihre Existenz so gut wie thatsächlich bewiesen, jedenfalls ihre Annahme als ganz unentbehrlich ansehen muss. Es fehlt übrigens noch nicht an Chemikern, und wird vielleicht nie an solchen fehlen, die sich ein besonderes Vergnügen daraus machen, mit der Chemie Philosophie zu spielen, und dem zu Folge die ganze Annahme der Atome als unstatthafte Hypothese über Bord werfen. So verwirft z. B. Hiller (Lehrb. 1862), welcher wenigstens nicht zu der Zahl derjenigen gehört, welche die chemischelectrischen Verhältnisse zu gering schätzen, wie viele vor ihm die Atomhypothese als „allen Grundes entbehrend, weil ein untheilbares Stückchen Materie völlig undenkbar ist,“ und führt statt dessen die „thermoelectrische Hypothese“ ein, indem er annimmt, dass eine gewisse in Electricität sich umsetzende Wärme die Ursache der bestimmten Proportionen sei. Wie viel aber in unseren Naturwissenschaften ist an und für sich völlig undenkbar und wird doch in gutem Glauben angenommen! Die Materie selbst ist sie an und für sich denkbar oder lässt sie sich aus den Gesetzen des Denkens a priori construiren? Fragt man sich, ob z. B. der wachsende Baum ewig so gewesen sei, wie er jetzt da steht, oder auf irgend eine Weise einen Anfang gehabt habe, so wird von den beiden möglichen Annahmen diese durch die Erfahrung zur Gewissheit gemacht, der widerstrebende Gedanke kann sie nicht billigen. Wenn wir die letzte Ursache der Erscheinungen fassen wollen, schwindelt uns der Kopf; wir müssen Grenzen da setzen, wo das apriorische Denken keine anerkennt. Können wir diese Grenzscheiden so anbringen, dass wir damit die Erscheinungen genügend erklären, so ist alles erreicht, was wir erreichen können. Die Atome, als das begrenzte unendlich Kleine, erklären so vollständig, wie es uns bis jetzt möglich gewesen ist, die Erscheinungen. Ob wir statt der Atome mit den ihnen „innewohnenden Kräften“ ein gewisses Quantum von Kraft mit den nachschleppenden materiellen Massen als maassgebend annehmen, kann an und für sich ziemlich einerlei scheinen. Aber ohne einen Träger der Eigenschaften, ohne ein Substrat der Kräfte, wird aus den Eigenschaften und Kräften nichts. Und übrigens, welche Vortheile bietet nicht die erstere Auffassungsweise? Es wird dadurch, so zu sagen, ein Prämiss aufgestellt, aus welchem die Ergebnisse der Erfahrung (die Proportionen, die Isomerie u. s. w.) als nothwendige Folgerungen wie von selbst

wichte nach, die Atomgewichte her. Sie müssen aber als solche auch einen Raum einnehmen und dem zu Folge den anziehenden Kräften eine gewisse Wirkungssphäre darbieten.

Wir sehen bei unseren Reactionen die chemischen Kräfte als Electricität, Wärme, Licht hervortreten. Wir messen z. B. die bei Verbindungen freigemachte Wärme, die zu Zersetzungen nöthige Electricität, und drücken ihre Menge in Zahlen aus.

Wir können die Atome als materielle Körper denken, mit einem gewissen Quantum electrochemischer Kraft beladen.

Einige sind nun mehr oder minder vorherrschend positiv, andere mehr oder minder negativ, mit verschiedenen Arten von Uebergängen.

231. Lassen wir also erstens zwei mehratomige Elemente, die einatomig wirken können, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Polarität und des electrochemischen Gegensatzes, auf einander wirken.

---

fliessen, während wir nach der letzteren z. B. für „eine Eigenthümlichkeit, welche der Zukunft zu lösen bleibt" es ansehen müssen, dass die electrischen Aequivalente des Sauerstoffs und Chlors die chemischen Gewichtsäquivalente 8 und 35,5 mit sich führen (Hiller's Lehrb. S. 17); ferner in Bezug auf die Isomerie die vollkommene Bedeutungslosigkeit „der bestimmten Gruppirung der Atome" annehmen müssen, weil wir es nur mit Kräften, nicht mit Materien zu thun haben (das. S. 8). Sogar die Lehre von der Atomigkeit müssen wir beinahe für bedeutungslos erkennen, indem wir kein Bedenken tragen können, einfachen und beliebig zusammengesetzten Körpern ohne Unterschied dieselbe chemische Thätigkeit anzurechnen (S. 20) u. s. w. Indem ich übrigens das Beachtungswerthe des fraglichen Lehrbuches, welches zufälligerweise die obigen Aeusserungen veranlasst hat, willig anerkenne, kann ich doch nicht umhin zu bemerken, dass es, wie viele andere Arbeiten derselben Art, vielleicht etwas zu viel nach Eigenthümlichkeiten strebt, und zwar nicht nur in dem vom Verfasser selbst besonders hervorgehobenen Falle, dass der Wasserstoff als Metall behandelt und deshalb mit dem „die metallische Natur des Elementes scharf durchklingenden Namen Hydrium" bezeichnet wird. Wenigstens habe ich mir von Anfang an die andere Aufgabe gestellt, so viel wie möglich das Eigenthümliche zu vermeiden, und das Alte und früher Anerkannte, wenn es nicht ganz falsch befunden worden ist, aufs Gewissenhafteste zu bewahren.

Wir wählen als Beispiel die am stärksten entgegengesetzten Elemente Chlor und Kalium. Das Chlorkalium würde mit unseren graphischen Formeln bezeichnet:

Es wäre also nach dieser Formel eine vollkommen neutrale Verbindung von zwei, in den verschiedenen Richtungen electrochemisch gleichwerthigen 5-atomigen Elementen.

Aber wir könnten sie ja ebenso gut als 3- oder 7-atomig bezeichnet haben. Die Fünfatomigkeit war ja hier rein zufällig bestimmt. Um zu entscheiden, müssen wir mit unserer angenommenen Einheit, dem Wasserstoff, vergleichen.

Der Wasserstoff verbindet sich mit Chlor zum sauren Chlorwasserstoff, einem Körper, den wir, obgleich unverkennbar nicht vollständig neutralisirt, dennoch quantitativ gesättigt nennen, weil wir vergebens eine mehr gesättigte Verbindung darzustellen suchen. HCl wäre graphisch geschrieben:

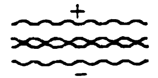
also der erste von den im vorigen Abschnitte für die Elemente der Wasserstoffgruppe als möglich vorausgesetzten Fällen.

Man stellt sich aber vor, dass die eine Einheit die andere sättigt, und nennt deshalb in dieser Verbindungsform das Chlor ein einatomig wirkendes Element. Es lässt sich also die Formel ganz einfach durch: $\overset{+}{\underset{-}{\genfrac{}{}{0pt}{}{\bigcirc}{\bigcirc}}}$ ausdrücken. Die Verbindungskraft, die wir über die ganze Ausdehnung des Atomes, oder, wenn wir so lieber wollen, über seine ganze Wirkungssphäre verbreitet dachten, haben wir also in einem Punkte sich ansammeln lassen.

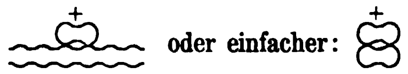
Was nun rücksichtlich des Chlors gilt, muss natürlich auch in Bezug auf das Kalium gelten. Wir bezeichnen deshalb das Chlorkalium als Verbindung zwischen zwei einatomigen Elementen und wählen daher auch hier das einfache graphische Zeichen: $\genfrac{}{}{0pt}{}{\bigcirc}{\bigcirc}$ Es sind zwei kräftig wirkende Elemente, die zur gegenseitigen Ausgleichung ihre ganze zu Gebote stehende Kraft aufbieten müssen.

232. Lassen wir nun ferner zwei Grundstoffe der Sauerstoffgruppe ihre Kräfte mit einander messen, z. B. Schwefel und Barium.

Wir hätten auch hier für das Resultat der Einwirkung zunächst die graphische Formel:



Es wären also, dieser Formel gemäss, zwei 6-atomige Elemente, die einander vollständig binden. Aber dieselbe Ungewissheit in Bezug auf die wirklich obwaltende Sättigungscapacität ist hier, wie im vorigen Falle vorhanden. Wir vergleichen mit der Einheit, hier dem Sauerstoff. Barium giebt mit Sauerstoff zwei Verbindungen BaO und BaO^2. Das ganze chemische Verhalten des ersteren Oxydes, seine Analogie mit dem Wasser H^2O, welches unter den Verbindungen dieselbe maassgebende Stellung einnimmt, wie seine Elementarbestandtheile unter den beiden Abtheilungen von Grundstoffen, alles scheint zu der Annahme zu berechtigen, dass dieses niedere Oxyd, obgleich ebenfalls, wie HCl im vorigen Falle, nicht vollkommen neutral, doch die Verbindung sei, welche der Natur des Metalles am vollständigsten entspricht. Wir nehmen also an, wie sich aus der gewöhnlichen Formel BaO ergiebt, dass darin ein Atom von jedem Elemente enthalten sei. Warum wir nicht ganz wie im Wasser R^2O schreiben, können wir für jetzt ausser Acht lassen. Weil wir aber den Sauerstoff zweiatomig in Bezug auf die allgemeine Einheit (H) setzen, muss also auch Ba zweiatomig wirken. Das graphische Zeichen wäre:



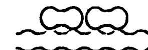
Dasselbe Zeichen, oder , gilt dann auch für das Schwefelbarium. Es sind wiederum zwei kräftig wirkende Elemente, die in dem möglichst kleinsten Raume einander die Spitze bieten müssen.

233. Wenden wir uns zu den Verbindungen zwischen Sauerstoff und Schwefel, so könnte es scheinen, als wäre dieses nur eine Wiederholung des Beispieles (§. 207) von einem Elemente der Sauerstoffgruppe bei Einwirkung eines beliebigen zweiatomigen Elementes. Die Verhältnisse sind doch hier wesentlich verändert. Es sind neben der allgemeinen Polarität die specifisch electrochemischen Kräfte ins Spiel getreten.

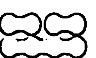
Wir erhielten als die einfachst mögliche Formel:

oder, wie wir jetzt die Verbindung zwischen zwei zweiatomigen Elementen ohne weiteres schreiben können: .

Aber eine solche Verbindung existirt in diesem Falle nicht. Der Schwefel gehört zu den leicht brennbaren Körpern, er bedarf nur der äusseren Wärme, um die schlummernden Verbindungskräfte zur Thätigkeit zu rufen und den Kampf der Gegensätze einzuleiten. Das Product der Verbrennung ist schweflige Säure SO^2, also eine Verbindung zweiter Ordnung, oder nach unserem allgemeinen graphischen Schema:



Um die besondere Bedeutung der jetzt vorhandenen Vieratomigkeit des Schwefels schärfer hervorzuheben, können wir auch hier das graphische Zeichen sich schliessen lassen, und kürzer die Verbindung bezeichnen durch:



Jedermann kennt diese Ergebnisse der chemischen Erfahrung, aber Wenige haben wohl darin etwas Sonderbares gesehen und nach dem Grunde der Erscheinung gefragt.

Um eine altherkömmliche Ausdrucksweise da anzuwenden, wo sie bisher kaum gebraucht ist, könnten wir die betreffenden Thatsachen auch so in Worte fassen: Die Erfahrung lehrt uns, dass der Sauerstoff keine Verwandtschaft zum zweiatomigen, aber eine um so grössere zum vieratomigen Schwefel hat.

Unsere chemischen Grundregeln gebieten uns anzunehmen, dass der Gegensatz zwischen den beiden zweiatomig wirkenden Elementen nicht stark genug ist, $\overset{II}{S}$ ist zu entschieden negativ, um den negativen $\overset{II}{O}$ mit einiger Begierde zu binden. Die negative Kraft ist zu concentrirt; sie kann sich aber sehr leicht, wie die Erfahrung ergiebt, über einen grösseren Raum verbreiten, oder, um die alte chemische Sprache noch weiter zu benutzen, sich mehr verdünnen und schwächer werden, indem $\overset{II}{S}$ in $\overset{IV}{S}$ übergeht. Der Gegensatz muss dann auch grösser werden als früher. Der vieratomige

Schwefel ist positiv genug, oder, was einerlei gilt, hinreichend schwach negativ, um den Sauerstoff genügend zu neutralisiren.*)

Die schweflige Säure kann mit Sauerstoff erhitzt werden, ohne sich damit zu vereinigen. Das Verbindungstreben ist schon befriedigt worden. Wir wissen allerdings, dass wir ein höher oxydirtes Product erhalten können, wenn wir die beiden Gase über fein vertheiltes Platin leiten. Wir lassen, Dank der eigenthümlich wirkenden Adhäsion, die verdichteten, innig gemischten Gase auf einander wirken, und gelangen bei so erhöhter Verbindungsthätigkeit zu der zweiten Oxydationsstufe des Schwefels, oder:

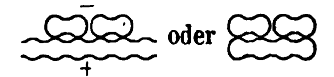


Wir können hier um so eher das geschlossene Zeichen für den sechsatomigen Schwefel gebrauchen, weil wir bisher keinen Weg gefunden haben, das Verbindungsvermögen des Elementes höher zu steigern.

Dieses Anhydrid der Schwefelsäure ist allerdings die einfachst mögliche Verbindung des sechsatomigen Schwefels, aber nicht nur seine Bildungsweise, sondern auch sein ganzes chemisches Verhalten giebt deutlich zu erkennen, dass sich der Sauerstoff an und für sich viel weniger dem sechsatomigen als dem vieratomigen Schwefel anpasst. Wir wissen, dass, um diese besondere Modification des Schwefels hervorzurufen und bleibend zu erhalten, eine stark erregende Kraft von Aussen hinzutreten muss.

234. Des Vergleiches wegen lassen wir nun den Sauerstoff auf ein stark positives Element derselben Gruppe einwirken, z. B. auf das so eben genannte Barium.

Es möchte ausser jedem Zweifel sein, dass das metallische Barium im Sauerstoff oder in ganz trockner Luft zum gelinden Glühen erhitzt, ausschliesslich zu Bariumsuperoxyd verbrennen würde. BaO^2 entspricht der SO^2 und wird in ähnlicher Weise bezeichnet:



*) Die Möglichkeit der Verbindung $\overset{II}{S}\overset{II}{O}$ ist natürlich nicht im Voraus ausgeschlossen, nimmt man doch mit gutem Grunde an, dass der freie Sauerstoff die entsprechende Verbindung $\overset{II}{O}\overset{II}{O}$ sei. Aber die Wahl ist frei zwischen $\overset{II}{S}$ und $\overset{IV}{S}$; es fehlt die Verbindung $\overset{II}{S}O$, weil statt ihrer immer $\overset{IV}{S}O^2$ entsteht.

Wir können hier bei der Vieratomigkeit stehen bleiben, da wir keine höhere Sauerstoffverbindung kennen.

Aber wir haben ja aus guten Gründen das Oxyd BaO als die normale Verbindung der beiden Elemente, des positiven einerseits, des negativen andererseits bezeichnet.

Es hiesse doch vielleicht richtiger: BaO ist eine Verbindung des normal zweiatomigen Bariums, BaO^2 eine mehr normale Verbindung zwischen Barium und Sauerstoff.

Wie ich schon früher bemerkt habe, ist der Sauerstoff keineswegs, wie das einatomige Chlor, als ein absolut negatives Element zu bezeichnen.*) Bei den Versuchen, uns seine allgemeine Natur zu versinnlichen, haben wir ihn mit einer Combination von Chlor und Wasserstoff vergleichbar gefunden. Der Sauerstoff besitzt die als Polarität bezeichnete allgemeine Eigenschaft der Materie in sehr hohem Grade.

Es möchte also hier ein Fall eintreten, der dem beim Schwefel bemerkten gerade entgegengesetzt ist. Das zweiatomige Barium ist zu entschieden positiv, um mit der entsprechenden Sauerstoffmenge ein vollkommen neutrales Product zu geben. Die electrochemische Kraft muss auch hier modificirt werden. Das vieratomige Barium nimmt auf der positiven Seite vollständiger die Stellung ein, welche derjenigen des Sauerstoffs auf der negativen gehörig entspricht. Vielleicht treten auch die polaren Verschiedenheiten, derjenigen des Sauerstoffs entsprechend, im vieratomigen Barium entschiedener, als im zweiatomigen hervor.

Diese Stellung des Elementes zeigt sich allerdings als eine gezwungene. Die stark positive Natur will sich womöglich geltend machen, die Vieratomigkeit wartet nur einen Impuls von aussen ab, um zur Zweiatomigkeit zurückzukehren.

235. Wie verhält sich ferner das stark negative, s. g. einatomige Chlor gegen Sauerstoff?

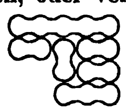
Weil wir für jetzt nur die directe Vereinigung der betreffenden Elemente in Betracht ziehen, ist hier die Antwort äusserst einfach.

Bekanntlich kann das freie Chlor in keiner Weise mit freiem Sauerstoff in Verbindung gebracht werden. Impulse von anderswo sind hier ganz unerlässlich.

*) Hieraus folgt natürlich keineswegs, dass nicht der Sauerstoff unter den negativen Elementen seiner Gruppe den ersten Rang einnehme.

236. Um so leichter, was auch von selbst folgen muss, verbindet sich das positive Kalium mit Sauerstoff. Kalium verbrennt mit lebhafter Feuererscheinung zu verschiedenen Arten von Superoxyden.

Was die Zusammensetzung dieser Superoxyde betrifft, so haben wir unter den (§. 208) in rein quantitativer Hinsicht als möglich vorausgesetzten Fällen zu wählen. Die, welche den analytischen Resultaten am besten entspricht, ist natürlich in dem besonderen Falle die richtige. Die Analyse von Gay-Lussac und Thenard (K^2O^3) entspräche der dritten graphischen Formel, diejenige von Harcourt (K^2O^4), der nächstfolgenden, oder verkürzt:



Das äusserst stark positive Kalium muss sich also, übrigens in vollkommener Analogie mit dem Barium, theilweise bis zur Fünfatomigkeit ausdehnen, um mit Sauerstoff eine hinreichend neutrale Verbindung zu geben, während bei dem schwächer positiven Natrium, dessen Superoxyd Na^2O^2 der möglichst einfachen Formel (der zweiten) entsprechen sollte, wie beim Barium schon die zweite Sättigungsstufe hinreicht.

Uebrigens mag für jetzt nur beiläufig bemerkt werden, dass von den beiden Kaliumsuperoxydformeln die von Gay-Lussac und Thenard gegebene aus theoretischen Gründen die am wenigsten wahrscheinliche sein muss.

Das Kaliumoxyd K^2O ist, noch mehr wie das BaO, als eine anormale, bei weitem nicht neutrale Verbindung, zu bezeichnen, wie entschieden auch unter anderen Verhältnissen die Einatomigkeit dieses Elementes hervortritt.

Das Magnesium verbrennt mit blendendem Licht zu Oxyd MgO, die Zinkblüthe, das Oxydationsproduct des verdampfenden Zinks, ist ZnO, die Kupferasche ist ebenfalls die Verbindung mit einem Atom Sauerstoff CuO. Diese Metalle halten ungefähr die Mitte inne zwischen Schwefel und Barium. Sie geben schon zweiatomig, mit voller Kraft wirkend, wirklich neutrale Verbindungen mit Sauerstoff.

237. Wir haben im Vorigen dem Verhalten des Sauerstoffs bei directer Einwirkung auf verschiedene Elemente, kurz, seiner

Wirkungsart als Verbrenner unsere Aufmerksamkeit gewidmet. Aber freilich wäre diesem Elemente nicht die grosse Bedeutung zuzuerkennen, von welcher wir so oft gesprochen haben, wenn seine Aufgabe keine andere wäre, als mehr oder weniger neutrale, oder, wie es gewöhnlich heisst, indifferente Verbrennungsproducte (Anhydride) zu geben. Der Sauerstoff hat ja ausserdem die bei weitem wichtigere doppelte Function des Amphides und des Säurebilders.

Um mit diesen wichtigen Fragen ins Reine zu kommen, müssen wir jetzt in Betracht ziehen, wie die Verbindungen verschiedener Elemente auf einander wirken.

Wasser und ein Oxyd des Kaliums können nicht neben einander bestehen. Es tritt sogleich eine doppelte Zersetzung ein. Das Product ist in jedem Falle Kalihydrat.

$$\overset{I}{K}.O.\overset{I}{K} + H.O.H = 2(K.O.H), \text{ oder } \overset{III}{K}O^4\overset{V}{K} + H.O.H = 2(K.O.H) + 3O.$$

Die letztere Reaction wäre graphisch bezeichnet:

Der Wasserstoff ist schon ein hinreichend starkes Säureradical, um die Einatomigkeit des Kaliums hervorzurufen. Es entsteht eine mehr normale, obgleich bei weitem nicht neutrale Amphidverbindung.

Bariumsuperoxyd verbindet sich mit Wasser zu Hydrat:

, oder mit 2 zu:

Die höhere Sättigungsstufe stimmt hier etwas besser mit der Natur des Elementes überein. Doch bedarf es nur eines Erhitzens auf 100°, um die Entstehung des zweiatomigen Hydrates:

unter Abgabe von Wasser und Sauerstoff zu veranlassen.

238. Das erste Oxyd des Schwefels erfährt vom Wasser unter gewöhnlichen Umständen gar keine Einwirkung; dagegen

verbindet sich Schwefelsäureanhydrid mit Wasser unter äusserst lebhafter Reaction zu Schwefelsäurehydrat:

Der Wasserstoff trifft hier einen Körper, gegen den er als schwach basisches Radical auftreten muss. Er wirkt mehr als hinreichend erregend, um die am Schwefel gebundenen Sauerstoffatome aus ihrer vorher gewissermaassen gespannten Lage zu verrücken. Sie ordnen sich in zwei Reihen, um gleichzeitig die doppelte Rolle des Elementes zu übernehmen. Die zwei fortwährend vollständig gebundenen Atome bilden mit dem Schwefel ein selbständig fungirendes Ganze, ein s. g. zusammengesetztes Radical, während das dritte Sauerstoffatom, neben dem neu hinzutretenden vierten, amphogen wirkend die electrochemisch entgegengesetzten Radicale (Wasserstoff und Sulphuryl) zusammenbindet.

Das Radical, welches auf diese Weise entsteht, indem der schon an sich jedenfalls vorwaltend negative sechsatomige Schwefel sich mit Sauerstoff beladet, wirkt äusserst kräftig negativ. Weil also der Wasserstoff zur Neutralisation lange nicht hinreicht, bezeichnen wir das Hydrat als eine sehr starke Säure.

Es zeigt sich dieses z. B. beim Einwirken auf Bariumsuperoxyd:

Von einem vieratomigen Barium kann nicht mehr die Rede sein. Die starke Säure muss das möglichst starke basische Radical hervorrufen.

Dass die Haloidsäuren sich ähnlich verhalten müssen, mag der Vollständigkeit wegen hier beiläufig bemerkt werden. Sogar das freie Jod zersetzt ja das Bariumsuperoxyd zu Jodbarium und Sauerstoff:

$$\overset{IV}{Ba}O^2 + \overset{I}{J}^2 = \overset{II}{Ba}J^2 + O^2.$$

Die Verwandtschaft des einatomigen Jods zum zweiatomigen Barium ist grösser als die des zweiatomigen Sauerstoffs zu dem vieratomig wirkenden Metalle, oder der Impuls zur mehr normalen Zweiatomigkeit wirkt kräftig genug, um den ziemlich labilen Ruhezustand zu stören.

239. Andererseits bieten sich jetzt von selbst die Impulse dar, welche zum leichteren Oxydiren der schwefligen Säure oder, mit anderen Worten, zum leichteren Ueberführen des vieratomigen

Schwefels zum sechsatomigen beitragen müssen, nämlich Wasser oder überhaupt basische Oxyde.

Bei weitem am leichtesten muss aus nahe liegenden Gründen die Aufnahme von Sauerstoff vor sich gehen, wenn derselbe Körper zu gleicher Zeit Sauerstoff und das zu bindende Radical darreicht, d. h. beim Einwirken der schwefligen Säure auf Superoxyde positiver Metalle, wie z. B. des Bariums:

Ba + S = Ba S

Ist Wasser als Erreger und nur der gewöhnliche Sauerstoff als Verbrenner da, so muss die Oxydation langsamer gehen. Aeusserst leicht aber bei Zuführung von Sauerstoff in statu nascenti (O statt O^2):

\+ + =

Der rhombische Schwefelkies oxydirt sich leicht an feuchter Luft zu Eisenvitriol und freier Schwefelsäure:

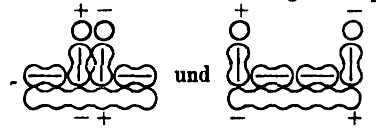
S S Fe + + 7 = Fe + *)

Das vieratomige Eisen wird zweiatomig, der zweiatomige Schwefel, wie es scheint mit Ueberspringung des Zwischenstadiums, sechsatomig.

240. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass ich die oben gebrauchte Constitutionsformel für die Schwefelsäure eigentlich nur der Bequemlichkeit wegen, um die Anlagerung der zweiatomigen Metalle leichter auszudrücken, statt der früher gewählten: angewandt habe. Ich habe es doch auch in der besonderen Absicht gethan, um eben dadurch anzudeuten, dass wir auch in den verhältnissmässig so einfachen Fällen, wie dem jetzt vorliegenden, nur bis zu einer gewissen Grenze uns eine bestimmte Vorstellung über die wirkliche innere Lagerung der Atome machen können. Unseren electrochemischen Grundsätzen gemäss — ein Anderer könnte natürlich auf andere Voraussetzungen bauen — müssen wir doch

*) Vielleicht doch statt $H^2O + O^7$ richtiger $2H^2O + 3O^2$ unter Abgeben von H^2.

wenigstens die beiden genannten Variationen wahrscheinlicher finden als die übrigens denkbaren, wie z. B. , u. s. w. Sie sind nicht nur vollständiger symmetrisch, sondern entsprechen auch bei weitem besser den Forderungen der allgemeinen Polarität, deren Bedeutung wir im Vorigen so hoch gestellt haben, und die eben hier so deutlich hervortritt. Der 2-atomige, stark negative Schwefel ist bekanntlich ein vollkommener Vertreter des amphogenen Sauerstoffs; $K.\overset{\parallel}{S}.H$, $K.\overset{\parallel}{S}.CS$ entsprechen vollständig dem $K.\overset{\parallel}{O}.H$, $K.\overset{\parallel}{O}.CO$. Tritt aber im zweiatomigen Schwefel: $\underset{-\ +}{}$, die Polarität so deutlich hervor, so muss sie sich in vielleicht nicht geringerem Grade auch bei den mehratomigen Modificationen geltend machen. Wir wissen ja auch, dass sowohl die schweflige Säure, wie die stärkere Schwefelsäure mit seltener Begierde zu gleicher Zeit Wasserstoff und ein stark positives Metall, zwei verschiedene Metalle binden, oder, wie es heisst, sehr leicht saure Salze und Doppelsalze geben. Zeigten nicht die Säuren so unverkennbar diese Eigenschaft, oder wäre kein electrochemischer Unterschied zwischen den beiden vertretbaren Wasserstoffatomen wirklich vorhanden, so würde es freilich nie einem Chemiker eingefallen sein, die als Aequivalentformeln aufgefassten Formeln SO^2 und SO^3 (bekanntlich wurde durch die Aequivalentformeln die Zweiatomigkeit der Säuren und Basen gänzlich verdeckt) zu S^2O^4 und S^2O^6 zu verändern*). Unsere graphische Constitutionsformel für die Schwefelsäure wäre nun mit besonderer Angabe der polaren Verhältnisse:



Beide führen zu denselben Consequenzen, wie die durch die Erfahrung gegebene. Nach beiden befinden sich die amphogenen Sauerstoffatome in derselben Entfernung von der indifferenten Mitte. Wenn wir es aber für

---

*) In der Unterschwefelsäure: $\begin{matrix}H.O\\H.O\end{matrix}S^2O^4$ (Anhydrid S^2O^5), worin 2 At. 6-atomigen Schwefels einander binden: , hat sich die Polarität beim Zusammenschliessen der Atome gleichsam getrübt, man könnte glauben, weil von den amphogen wirkenden Sauerstoffatomen eben die ähnlich wirkenden verloren gegangen wären. Ausser einigen Doppelsalzen entbehren wir aller thatsächlichen Beweise für die Bibasicität der Säure, die sich indessen aus der atomistischen Formel mit Nothwendigkeit ergiebt. In der unterschwefligen Säure $\begin{matrix}H.O\\H.O\end{matrix}S^2O$ oder $\begin{matrix}H.O\\H.S\end{matrix}SO^2$, wo wiederum nur ein At. Schwefel 6-atomig wirkt, während das andere als Vertreter von Sauerstoff angenommen werden kann: tritt die Polarität viel deutlicher hervor.

wichtig halten, eine Wahl zu treffen, so könnte uns die letztere Formel eben deshalb den thatsächlichen Verhältnissen angemessener erscheinen, weil die Entfernung der wirksamen Sauerstoffatome hier grösser ist. Es liesse sich denken, dass die Verschiedenheit in der Wirkungsart grösser sein müsste, je weiter die Angriffspunkte von einander entfernt liegen.*) Uebrigens spricht für diese Formel theils die Analogie mit der schwefligen Säure, wo die entsprechende Formel: die allein annehmbare ist, theils die einfacher sich ergebende Entstehung der gepaarten Schwefelsäuren, wie der Methylschwefelsäure:

Ich habe diese Bemerkungen aus keinem anderen Grunde angeführt, als um durch ein besonders augenfälliges Beispiel etwas mehr detaillirt, als es früher geschehen ist, meine Auffassung der Polaritätsgesetze darzulegen.

In Bezug auf die beiden Schwefelsäureformeln an und für sich ist es für unseren alltäglichen practischen Gebrauch ganz und gar gleichgültig, welche die richtigere sei. Die rationell geschriebene Buchstabenformel von Berzelius: $\begin{matrix}H.O\\H.O\end{matrix}SO^2$ drückt alles vollständig aus, was uns wirklich bekannt ist, d. h. dass SO^2 als zweibasisches Säureradical wirkt. In einem Lehrbuche für Anfänger theoretische Speculationen, wie die obigen, bringen und zu deren leichterer Auffassung die graphischen Formeln benutzen, wäre geradezu verwerflich. Je weniger graphische Formeln, desto besser. Nur wenn zwei isomere Schwefelsäuren bekannt wären, könnten wir es erlaubt finden, die beiden graphischen Formeln zu benutzen, als einen Versuch auch dort Gründe zu finden, wo wir höchstens zu der Einsicht gelangen können, dass irgend welche vorhanden sein müssen.

241. Ehe ich die Schwefelsäure verlasse, ist noch eine Bemerkung übrig.

---

*) Noch mehr scheint sich die Berechtigung einer solchen Annahme zu bestätigen, wenn man die beziehungsweise positiv wirkenden Verbindungen des 2- und 4-atomigen Schwefels ins Auge fasst. SMe^2, überhaupt SR^2 entsteht sehr leicht, um aber den an positive Radicale gebundenen Schwefel zur Vieratomigkeit anzuregen, ist die gleichzeitige Gegenwart eines negativen Atoms unerlässlich: $SMe^3.J$ bildet sich ziemlich leicht, SMe^4 ist nicht bekannt. Die Polarität tritt in der vieratomigen Verbindung $\oplus\oplus\oplus\ominus$ stärker hervor als in der entsprechenden zweiatomigen: das Trimethylsulfin ist unbedingt als Radical zu betrachten.

Es bietet sich von selbst der Vergleich mit den beiden Sättigungsstufen des Stickstoffs. Wie $\overset{II}{S}$ zu $\overset{IV}{S}$, so verhält sich $\overset{III}{N}$ zu $\overset{V}{N}$. Dass SMe^3 und NH^4 beide als Radicale wirken, dass SM^4 und NH^5 beide fehlen, muss auf derselben Ursache beruhen.

Wir sehen das Schwefelsäureanhydrid durch Aufnahme von einem Atom Wasser äusserst leicht in die Säure übergehen. Ich habe schon früher (S. 52) den auffallenden Umstand hervorgehoben, dass es uns in keiner Weise gelingt, mehr Wasser einzuführen oder aus der zweibasischen eine vier- und endlich eine sechsbasische Säure darzustellen. Die zwei Sauerstoffatome können unter keinen Umständen dahin gebracht werden, dass sie ihre Rolle als Säurebilder gegen die des Amphogens tauschen.

Dieses einzige Beispiel muss zu der wichtigen Folgerung führen, dass die Radicale wirklich „in den bestehenden Verbindungen enthaltene, in sich fester zusammenhängende Atomgruppen“ sind.

Man könnte, fortwährend mit besonderem Hinblick auf die Schwefelsäure, versucht sein anzunehmen, dass die Radicale um so entschiedener als solche wirken, je deutlicher die Polarität des als Grundlage dienenden mehratomigen Elementes hervortritt.

Wäre aber dieses als thatsächlich gegeben angenommen, so könnte man umgekehrt aus dem Verhalten der zusammengesetzten Radicale den Schluss ziehen, dass z. B. das Chloratom entschiedener polar wirke als das Jodatom, das Stickstoffatom als das Phosphoratom u. s. w.

242. Um weiter zu gehen, führen wir jetzt einige Elemente der Wasserstoffgruppe, die entschiedene Säuren geben können, ins Bereich unserer Betrachtungen ein. Wir kennen schon die allgemeinen Impulse, welche die Entstehung der Säuren, d. h. hier die Oxydation erleichtern, oder, wie wir uns im Vorhergehenden ausgedrückt haben, den Einfluss der prädisponirenden Verwandtschaft.

Das Chlor kann nicht direct oxydirt werden, aber leitet man Chlorgas über trockenes Quecksilberoxyd oder in die Lösung von Kalihydrat, so entstehen bekanntlich Säuren des Chlors.

Die leichte Oxydirbarkeit des Chlors durch Quecksilberoxyd hat immer als eine ganz eigenthümliche Erscheinung auffallen müssen. HgO wirkt nicht als Basis. Bedenken wir aber, dass das Quecksilber, wie die edlen Metalle überhaupt (aus Gründen, die wir nicht recht einsehen können, jedenfalls zufolge rein individueller, man könnte meinen rein materieller Eigenschaften dieser Metalle) eine ebenso geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff wie auffallend

stärke zum Schwefel und den Haloiden besitzt, so muss das Verhalten seines Oxydes schon weniger befremden. Die Entstehung des Chlormetalles erfolgt sogleich, der freigemachte Sauerstoff muss etwas Anderes binden und bindet in Ermangelung eines anderen Körpers das fertig da stehende Chlormolecul, statt das Freiwerden des nächsten Sauerstoffatomes abzuwarten. Es ist, kurz gesagt, ein glänzender Fall der Einwirkung „in statu nascenti“:

$$\overset{II}{Hg}O + Cl^2 + Cl^2 = HgCl^2 + Cl.O.Cl;$$

abgesehen von der Entstehung des schwerlöslichen Oxychlorides $HgCl^2 + HgO$ oder ClHg.O.HgCl.

Zu derselben Reihe von Erscheinungen gehört die Oxydation des Chlorwasserstoffs durch die leicht zersetzbare Uebermangansäure: HCl + O = H.O.Cl (Odling).

243. Bei Anwendung von Kalihydrat ist das Verhältniss ein ganz anderes. Das Metall hat hier eine wenigstens ebenso grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff wie zum Chlor. Aber die Amphidsäure ist schon fertig da. Es handelt sich nur um die Substitution des schwachen Säureradicals H gegen das bei weitem stärkere Cl. Das Chlor wird deshalb auch hier äusserst leicht aufgenommen. Das erste Stadium der Einwirkung wäre also: K.O.H + Cl Cl = K.O.Cl + HCl. Die entstehende Chlorwasserstoffsäure muss aber auf ein neues Atom Kali einwirken. Das Endresultat entspricht somit der gewöhnlichen Formel:

$$2(\overset{I}{K}.O.H) + Cl^2 = \overset{I}{K}.O.Cl. + \overset{I}{K}Cl + H.O.H.$$

Die Einwirkung des Chlors ist hiermit beendet, wenn man nicht bei lebhaft vor sich gehender Reaction durch fortgesetztes Einleiten von Chlor die entstandene Amphidsäure theilweise freimacht.

244. Diese Auffassung scheint mir den bekannten Eigenschaften der starken alkalischen Basen angemessener zu sein, als die allgemein angenommene, nach welcher das Chlor ohne weiteres „ein Aequiv. Sauerstoff aus dem Kali (Kalk) deplacirt, indem es sich mit K zu KCl verbindet“ (Otto). In der Kälte oder Wärme, in verdünnter und concentrirter Lösung erfolgt die Einwirkung sehr leicht, was bei Kenntniss der starken Verwandtschaft des Kaliums und Calciums zum Sauerstoff kaum zu erwarten wäre. Dass auch wirkliche Salze der Alkalien durch Chlor zersetzt werden, steht dieser Auffassung nicht entgegen. Das Säureradical wird auch hier substituirt. Nur kommt dabei auch Wasser ins Spiel unter gleichzeitiger Entstehung von sauren Salzen, die je nach ihrer Art entweder schliesslich vollständig

zersetzt werden, oder, einmal gebildet, der fortgesetzten Einwirkung des Chlors widerstehen, wie z. B.:

$$\begin{matrix}K.O\\K.O\end{matrix}CO + ClCl + H.O.H = K.O.Cl + \begin{matrix}K.O\\H.O\end{matrix}CO + HCl,$$

welche Salzsäure dann ein anderes Atom neutrales Salz zersetzt. Also vollständig in der ersten Zersetzungsphase:

$$2\begin{matrix}K.O\\K.O\end{matrix}CO + Cl^2 + H.O.H = K.O.Cl + KCl + 2\begin{matrix}K.O\\H.O\end{matrix}CO.$$

Ist endlich nur saures Salz vorhanden, so fängt damit, obgleich mit grösserer Schwierigkeit, dieselbe Zersetzung an; die Kohlensäure wird frei, und aus leicht einzusehenden Gründen auch die gebildete unterchlorige Säure:

$$\begin{matrix}K.O\\H.O\end{matrix}CO + ClCl + H.O.H = K.O.Cl + \begin{matrix}H.O\\H.O\end{matrix}CO + HCl$$
$$= H.O.Cl + KCl + COO + H.O.H.$$

Der ganze Verlauf in einer Gleichung wäre also:

$$2\begin{matrix}K.O\\K.O\end{matrix}CO + 3Cl^2 + H.O.H = K.O.Cl + 2(H.O.Cl.) + 3KCl + 2CO^2;$$

oder bei Anwendung des Kalksalzes:

$$2(Ca.O^2.CO) + 3Cl^2 + H.O.H = Ca\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + CaCl^2 + 2(H.O.Cl) + 2CO^2.$$

Dass hierbei wirklich freie Säure entsteht, ist hinreichend bekannt (Liebig). Nach Detmer (Otto's Lehrb. II, 217) nimmt kohlensaures Kali $1^1/_2$ Aequiv. Chlor auf.

Wird schwefelsaures Salz angewandt, so bleibt die Reaction bei der Bildung des sauren Salzes stehen und die ganze Menge von unterchloriger Säure wird in freiem Zustande erhalten, z. B.:

$$\begin{matrix}Na.O\\Na.O\end{matrix}SO^2 + Cl^2 + H.O.H = \begin{matrix}Na.O\\H.O\end{matrix}SO^2 + Na.O.Cl + HCl,$$

welche lezteren sich sogleich zersetzen müssen, weil das schwefelsaure Salz weder durch HCl noch Cl^2 weitere Zersetzung erleidet; also richtiger:

$$\begin{matrix}Na.O\\H.O\end{matrix}SO^2 + H.O.Cl + NaCl.$$

Gewöhnlich wird in unseren Lehrbüchern vorgeschrieben, dass zur Darstellung von chlorsaurem Kali „kaustisches oder kohlensaures Alkali" mit Chlor gesättigt werden solle (Otto, Odling u. A.). Berzelius bemerkt (Lehrb. III, 139), dass man „besser" das kaustische anwende. Gmelin (Handb. 5. Aufl. II, 54) führt nach Guthrie an, dass das Alkali vorzuziehen sei, weil sich mit der Kohlensäure Chlor und unterchlorige Säure verflüchtigen.

Ist die obige Formel richtig, so muss das kohlensaure Kali eine viel schlechtere Ausbeute liefern, wenigstens falls man so lange Chlor einleitet, „als noch Kohlensäure fortgeht" (Liebig).

Beim nachherigen Erhitzen müssen dann $^2/_3$ der unterchlorigen Säure verflüchtigt werden, falls man nicht vorher mit Alkali sättigt.*) Leitet man,

*) Die Annahme, dass Chlorkalium durch unterchlorige Säure zu chlorsaurem Salz oxydirt werde (Otto's Lehrb. II, 2, 215; H. L. Buff's Lehrb. S. 55), scheint mir wenig wahrscheinlich. Vergl. z. B. die Darstellung von freier unterchloriger Säure durch Einwirken von Chlor auf schwefelsaures Natron oder kohlensauren Kalk und nachherige Destillation.

wie es gewöhnlich der Fall sein mag, weniger lange Chlor ein, so muss sich die Ausbeute verbessern; so wird, falls man das entstandene saure kohlensaure Salz z. B. zur Hälfte zersetzt, die Flüssigkeit neben $KH.O^2.CO$ die entsprechende Menge H.O.Cl halten und dann beim Erhitzen unter Entweichen von Kohlensäure K.O.Cl entstehen. Guthrie, welcher wahrscheinlich etwa so verfuhr, „brauchte, um ein At. chlorsaures Kali zu erhalten, bei Anwendung von Kalihydrat 10 At., bei Anwendung vom kohlensaurem Kali 17 At. Schwefelsäure (nebst Kochsalz und Braunstein)" (Gmelin II, 54). Bei Annahme der Formeln:

$$2(K.O.H) + Cl^2 = K.O.Cl + KCl + H^2O$$

und

$$K^2.O^2.CO + Cl^2 = K.O.Cl + KCl + CO^2$$

ist nicht einzusehen, weshalb die eine Darstellungsweise nicht ebenso gut sein sollte, wie die andere.

245. Die unterchlorige Säure wird gewöhnlich als eine sehr schwache Säure beschrieben, deren Salze sogar durch Kohlensäure zersetzt werden, so z. B. bei Otto (Lehrb. II, 402). Dagegen heisst es bei Gmelin (Handb. I, 736):

„Die wässrige Säure zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen."

„Sie treibt Kohlensäure aus kohlensauren Salzen aus, aber lässt sich allmählich durch überschüssige Kohlensäure austreiben" (Berzelius Lehrb. I, 593).

„Kohlensäure zersetzt die wässrigen Salze nur theilweise, weil die unterchlorige Säure in der Flüssigkeit gelöst bleibt." Gay-Lussac.

„Nach Williamson kann unter keinen Umständen Kohlensäure durch unterchlorige Säure aus ihren Verbindungen ausgetrieben werden." (Gmelin I, 740).

Wenn bei diesen auseinandergehenden Angaben die Zersetzbarkeit der kohlensauren Salze durch unterchlorige Säure gleich nicht als bestimmt erwiesen angesehen werden kann, so habe ich doch kein Bedenken getragen anzunehmen, dass Chlor, das Radical der unterchlorigen Säure, stärker wirke als Carbonyl und als die eine Hälfte des Sulfuryls. Diese Annahme muss besonders dann berechtigt erscheinen, wenn man berücksichtigt, dass das Radical selbst stärkere Verwandtschaften zeigen muss, als das gebundene. Das chemische Verhalten des freien Chlors zeigt aber, dass die zwei darin vorhandenen Chloratome kaum anders wirken, als zwei Atome des wirklich freien Radicals. Wo nur eine Möglichkeit vorhanden, streben sie in andere Verbindungen überzugehen.

Andererseits lässt sich freilich nicht läugnen, dass die unterchlorige Säure eine schwache Säure ist, also nach meiner Auffassung auf einmal eine ziemlich starke und sehr schwache. Ich würde lieber sagen, dass sich in ihrem ganzen Verhalten als Säure eine eigenthümliche Schlaffheit ausspricht, gleich als dürfte sie nicht ihre volle Kraft anwenden, um nicht dabei ihre Existenz einzubüssen. Statt der Kraftanstrengung wird der bekannte Einfluss der Masse in Anspruch genommen. Weniger metaphorisch und mehr auf den eigentlichen Kernpunkt losgehend, könnte es auch heissen,

die Säure ist anormal. Es entspricht der Natur des Chlors wenig, einatomig wirkend an Sauerstoff gebunden zu sein. Um diesen Zustand zu bewahren, muss das an Sauerstoff gebundene Radical nicht nur stark positiv und einatomig (resp. zweiatomig) sein, sondern auch selbst mit besonderer Stärke den Sauerstoff binden. Diesen Forderungen entsprechen vor allem Kalium und die ähnlich wirkenden Metalle und, in Bezug auf die entschiedene Einatomigkeit und die Verwandtschaft zum Sauerstoff, in kaum geringerem Grade der Wasserstoff. Die Säure giebt also nur mit den stärksten Basen und mit Wasser salzartige Verbindungen, aber nur die starken Basen allein können ihre Entstehung vermitteln.

Dass der gewöhnliche Chlorkalk beim Einleiten von Kohlensäure (wahrscheinlich doch nur theilweise) unter Fällung von kohlensaurem Kalk zersetzt wird, könnte als ein Beispiel solcher Fälle angeführt werden, wo nicht nur die s. g. Stärke der Säuren und Basen, sondern auch (um nicht die rein äusseren Umstände, wie hier die Schwerlöslichkeit in Wasser zu berücksichtigen) das mehr oder minder Normale des ganzen Baues der Verbindungen über die Art der Einwirkung entscheidet:

$$2\overset{''}{Ca}{}^{O.Cl}_{Cl} + CO.O + H.O.H = \overset{''}{Ca}.{}^{O}_{O}.\overset{''}{CO} + \overset{''}{Ca}Cl^2 + 2(H.O.Cl).$$

Das zweiatomige Radical hält das OCl mit geringerer Stärke fest. Es konnte also Williamson möglich sein, aus dem unterchlorigsauren Baryt $Ba^{Cl}_{O.Cl}$ unter Zersetzung des Wassers schliesslich nur Chlorbarium zu erhalten:

$$Ba^{Cl}_{O.Cl} + Cl^2 + H.O.H = BaCl^2 + 2(H.O.Cl).$$

Dass K.O.Cl sich durch Kohlensäure zersetzen lässt, möchte eher zweifelhaft sein, und ebenso muss auch die Zersetzung durch überschüssiges Chlor bei diesem Salz schwieriger vor sich gehen.

246. Es wäre nicht nöthig gewesen, und war auch anfangs nicht meine Absicht, über die erste Oxydationsstufe des Chlors so ausführlich zu reden. Aber dieser Körper ist mir immer in vielerlei Hinsicht so räthselhaft vorgekommen, dass ich nicht umhin konnte, jetzt, als er an die Reihe kam, electrochemisch geprüft zu werden, etwas aufmerksamer über seine eigenthümliche chemische Natur nachzudenken. Was besonders die Bedingungen seiner Entstehung betrifft, so wäre es vielleicht der Mühe werth, die theoretischen Voraussetzungen experimentel zu prüfen. Sollte sich dabei zeigen, dass die oben mitgetheilte Ansicht fehlerhaft ist, so leidet die allgemeine electrochemische Anschauungsweise dadurch nicht den geringsten Eintrag. Es wird nur bestimmter nachgewiesen, dass Kalium und Calcium wirklich eine grössere Verwandtschaft zum Chlor als zum Sauerstoff haben.

Uebrigens ist kaum die Bemerkung nöthig, dass, wenn meine obigen Formeln richtig wären, eine jede Analogie zwischen den Entstehungsreactionen der unterchlorigen und der unterschwefligen Säure wegfallen würde. Auch ist der Unterschied schon an und für sich sehr wesentlich. Bei dem leicht oxydirbaren Schwefel existiren die den niedrigsten Chlorverbindungen Cl^2O und $H.O.\overset{'}{Cl}$ entsprechenden Verbindungen SO und $H^2.O^2.\overset{''}{S}$ gar nicht.

Kein Wunder also, wenn auch die Oxydation bei Einwirkung der starken Base ganz anders verläuft, indem der Schwefel direct auf Kosten des Metalloxydes in eine Säure des mehratomigen Schwefels übergeht.

$$2(K.O.H)+Cl^2 = K.O.\overset{I}{Cl}+K\overset{I}{Cl}$$
$$6(K.O.H)+S^4 = \begin{matrix}K.\overset{II}{S}\\K.O\end{matrix}\overset{VI}{S}O^2+2K^2\overset{II}{S}.$$

247. Da jetzt die unterschweflige Säure zum zweiten Mal genannt wird, so benutze ich diese Gelegenheit, um über die ganze Reihe der Polythionsäuren, d. h. der Säuren mit mehr als 1 At. Schwefel, meine Meinung auszusprechen. Die Formeln der sämmtlichen Schwefelsäuren, als Hydrate gesetzt, wären also die folgenden:

$$HO,SO^2 = H.O.\overset{IV}{S}O.O.H$$
$$HO,SO^3 = H.O.\overset{V}{S}O^2.O.H$$
$$HO,S^2O^2 = H.O.\overset{VI}{S}O^2.\overset{II}{S}.H$$
$$HO,S^2O^5 = H.O.\overset{VI}{S}O^2.\overset{VI}{S}O^2.O.H$$
$$HO,S^3O^5 = H.O.\overset{VI}{S}O^2.\overset{II}{S}.\overset{VI}{S}O^2.O.H$$
$$HO,S^4O^5 = H.O.\overset{VI}{S}O^2.\overset{II}{S}.\overset{II}{S}.\overset{VI}{S}O^2.O.H$$
$$HO,S^5O^5 = H.O.\overset{VI}{S}O^2.\overset{II}{S}.\overset{II}{S}.\overset{II}{S}.\overset{VI}{S}O^2.O.H.$$

Es sind die alten Formeln rationel geschrieben.*) Ausser der schwefligen Säure enthielten sie also sämmtlich das Sulfurylradical des sechsatomigen Schwefels.

Bei Spaltungen der bei Gegenwart von zwei oder mehreren Schwefelatomen nur lose zusammenhängenden Säuren muss entstehen: aus $H.O.\overset{VI}{S}O^2.\overset{II}{S}.H$ wegen Mangels an Sauerstoff: $H.O.H+\overset{IV}{S}O^2+S$, wobei dann das Sulfurylradical frei als schweflige Säure auftritt. Aus $H.O.\overset{VI}{S}O^2.\overset{VI}{S}O^2.O.H$ entsteht aus demselben Grunde: $\dot{H}.O.\overset{VI}{S}O^2.O.H+\overset{IV}{S}O^2$; aus den eigentlichen Polythionsäuren entstehen dieselben Producte wie aus der Unterschwefelsäure, neben

---

*) Ich habe hier, um nicht Fragen herbeizuziehen, die erst im Folgenden behandelt werden können, die mit den herrschenden Ansichten am besten übereinstimmende Auffassung der Polythionsäuren bis auf Weiteres vorgezogen, wie z. B. die Odlingsche Formel für die unterschweflige Säure, die ohne Frage sehr einfach mehrere Erscheinungen erklärt. Andere dagegen, wie vor allem die Zusammensetzung gewisser Doppelsalze, werden bei dieser Gruppirung der Atome ganz unverständlich, auch muss ein amphogener Schwefel, an den sechsatomigen gebunden, immer etwas eigenthümlich erscheinen. Allerdings scheint mir, wie auch schon der alte Name zu erkennen giebt, die unterschweflige Säure der schwefligen Säure näher zu stehen als der Schwefelsäure. Abgesehen von anderen Gründen schreibe ich schon dieser näheren Beziehung zu Folge am liebsten: $H.O.\overset{IV}{S}O.O.H$, $H.O.\overset{VI}{S}O.O.H$, $H.O.\overset{VI}{S}O^2.O.H$ etc. Der hinzutretende S wäre also nicht extra-, sondern intraradical.

den 1, 2 oder 3 At. Schwefel, welche die Rolle des Binders übernommen haben.

Bei vorsichtiger Behandlung mit Kalihydrat wird die Trithionsäure ohne Abscheidung dieses Schwefels, also auch ohne Erniedrigung der Sättigungscapacität, direct in Schwefelsäure und Schwefelschwefelsäure (unterschweflige Säure) gespalten.

$$K.O.SO^2.S.SO^2.O.K + 2(K.O.H) = K.O.SO^2.S.K + K.O.SO^2.O.K + H.O.H.$$

Ich habe keinen Augenblick Bedenken getragen, hier dieselbe kettenartige Aneinanderlagerung anzunehmen, welche ich in Bezug auf den Sauerstoff als ganz anormal bezeichnet habe. Wir müssen aber hierbei nicht ausser Acht lassen, dass der Schwefel, obgleich ein unverkennbares Analogon des Sauerstoffs, doch auch ebenso unverkennbar ein Analogon des Kohlenstoffs ist. Er kann wie der Sauerstoff amphogen wirken, aber die Eigenschaft, sich selbst kettenweise zu binden, welche den Kohlenstoff so besonders kennzeichnet, steht ihm, obgleich in viel geringerem Grade ebenfalls zu Gebote.*) Dass doch diese Eigenschaft der besonderen Natur des Schwefels weniger entspricht, ergiebt deutlich die leichte Zersetzbarkeit der Schwefelverbindungen, in denen eine derartige Bindung angenommen werden muss. Wenn man dagegen in den Säuren überhaupt ähnliche Sauerstoffketten annimmt, so stösst man auf die kaum zu erwartende Thatsache, dass die Verbindungen sich desto beständiger zeigen, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Man müsste die Regel aufstellen, dass eine Kette um so leichter zerreisst, je kürzer sie ist und umgekehrt, dass die einfachsten Ketten $H.\overset{\text{II}}{S}.\overset{\text{II}}{O}.H$ und $H.\overset{\text{II}}{S}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}.H$ noch zu kurz und deshalb nicht haltbar seien. Die Kette $H.\overset{\text{II}}{S}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}.H$ bricht noch leicht entzwei, die Kette $H.\overset{\text{II}}{S}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}.H$ lässt sich nur bei bedeutender Kraftanstrengung zerreissen. Ebenso bei den Chlorverbindungen. Diese Regel bewährt sich dann ausgezeichnet.

248. Das unterchlorigsaure Kali zersetzt sich sehr leicht in **chlorsaures** Kali und Chlorkalium. Diese Zersetzung lässt sich als zweites Stadium der oben besprochenen Reaction unterscheiden:

$$3(\overset{\text{I}}{K}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{I}}{Cl}) = 2(\overset{\text{I}}{K}\overset{\text{I}}{Cl}) + \overset{\text{I}}{K}.\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{V}}{Cl}\overset{\text{II}}{O}^2.$$

Die Rollen haben sich jetzt naturgemässer vertheilt. Zwei einatomige Elemente von schroff entgegengesetzter Natur bilden ein vollkommen neutrales Haloidsalz. Das einzige noch amphogen wirkende Sauerstoffatom bindet zwei ebenfalls diametral entgegengesetzte Radicale, das Kalium und das neu entstandene starke Säureradical, zu einem nicht minder neutralen Amphidsalze zusammen. Die zwei als Säurebilder auftretenden Sauerstoffatome

*) Bei der oben (in der Note) angedeuteten Auffassung der unterschwefligen Säure träte die nahe Uebereinstimmung mit dem Kohlenstoff noch augenfälliger hervor.

binden das Chlor mit sonderbarer Stärke. Aber es ist nicht mehr das stark negative Haloid, welches in einem einzigen Punkte seine ganze Kraft anhäuft. Dasselbe Quantum von Verbindungskraft hat sich über einen grösseren Raum verbreitet, es ist eine andere Art Chlor entstanden, das relativ positiv wirkende fünfatomige Element.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Entstehung der Chlorsäure ein früheres Zersetzungsstadium oder die Bildung der chlorigen Säure vorangehe, nach der Formel:

$$2(K.O.Cl) = KCl + K.O.\overset{III}{Cl}O.$$

Diese Säure ist aber noch sehr unbeständig und wird äusserst leicht beim Zutritt des dritten Atoms K.O.Cl weiter oxydirt. Das dreiatomige Chlor ist noch zu entschieden negativ, um mit einiger Stärke den Sauerstoff zu binden. Sogar das Kalium kann die Säure nicht bleibend erhalten.

Machen wir, wie es heisst, die Chlorsäure frei, oder tauschen das Kalium gegen Wasserstoff aus, so tritt auch bei dieser Säure die Unbeständigkeit hervor. Es ist immer noch ein entschieden positives Radical (ein Metall) nothwendig, um das negative Radical der Säure vor Zersetzung zu bewahren.

249. Wird zum Freimachen eine starke wasseranziehende Säure, wie die Schwefelsäure, angewandt, so entstehen bekanntlich, statt $H.O.ClO^2$, Ueber- und Unterchlorsäure:

$$3(K.O.\overset{V}{Cl}O^2) + 2(H.O.SO^2.O.H) = K.O.\overset{VII}{Cl}O^3 + \overset{III}{Cl}O.O.\overset{V}{Cl}O^2$$
$$+ 2(K.O.SO^2.O.H) + H.O.H.$$

Um dem gebildeten überchlorsauren Salze den Alkaligehalt zu entziehen, ist eine grössere Menge Schwefelsäure nöthig, obgleich in der schon vorhandenen Säure noch zwei vertretbare Wasserstoffatome übrig sind.

Bei starkem Erhitzen des chlorsauren Kalis wird überchlorsaures Salz gebildet unter Abgabe von Sauerstoff:

$$2(K.O.ClO^2) = K.O.ClO^3 + KCl + O^2.$$

Erst eine sehr starke Glühhitze entzieht auch diesem Salze den Sauerstoff, wenn man nicht durch besondere mechanische Hülfsmittel die Losreissung des Gases zu erleichtern weiss.

In beiden Fällen musste das Kalium des chlorsauren Salzes seine ganze Kraft aufbieten, um die angebundene Säure nicht zu verlieren. Die Chlorsäure als solche konnte die Probe nicht bestehen, aber

ging durch Anlagerung eines dritten Sauerstoffatomes in eine noch stärkere Säure über. Das siebenatomige Chlor hält mit noch grösserer Kraft den Sauerstoff fest.

So wächst also, wie dieses Beispiel zeigt, in gleichem Schritte mit der Sättigungscapacität die Verwandtschaft des negativen Elementes zum Sauerstoff.

Mit der Siebenatomigkeit scheint das Chlor zu der höchst möglichen Sättigungsstufe gelangt zu sein. Das letzte Ziel der Sättigung, der vollkommen neutrale Zustand, ist erreicht worden.

250. In dem letzten Falle begegneten wir Verbindungen der niedrigsten und höchsten Sättigungsstufe, dem Haloidsalze des einatomigen und dem Amphidsalze des siebenatomigen Chlors. Bei dem mächtig zersetzenden Einflusse der starken Hitze waren keine anderen möglich.

In dem ersten Falle, wo eine basisentziehende Säure die Zersetzung herbeiführte, trat uns dagegen neben dem siebenatomigen Salze eine Verbindung des drei- und fünfatomigen Chlors entgegen.

Wir erkennen eine von den im Vorigen (S. 208), kraft des Polaritätsgesetzes als möglich vorausgesetzten Verbindungen zwischen einem unbedingt zweiatomigen Elemente, wie dem Sauerstoff, und einem mehratomigen der Wasserstoffgruppe und können jetzt die volle Bedeutung derartiger Verbindungen besser einsehen.

Die *Unterchlorsäure* $\overset{III}{Cl}O.O.\overset{V}{Cl}O^2$ ist augenscheinlich eine gewöhnliche Amphidverbindung, d. h. sie enthält zwei durch den amphogenen Sauerstoff zusammengehaltene Radicale. Aber das allgemeine Gesetz des Gegensatzes ist hier, ebenso augenscheinlich, sehr schlecht befriedigt. Wir lernten so eben im ClO das Säureradical der chlorigen Säure, H.O.ClO, kennen. Wo ein solches Radical den positiven Platz in einer Amphidverbindung einnehmen muss, kann auch das Gleichgewicht des Ganzen nicht anders als sehr labil sein, selbst wenn man davon absieht, dass das Chlor an und für sich nur nothgedrungen den Sauerstoff bindet. Man muss annehmen, dass der Körper nur deshalb entstanden sei, weil die Reste der zersetzten ursprünglichen Verbindungen im Augenblicke des Freiwerdens zusammentrafen, und in dem vorhandenen Verhältnisse der einfachen Bestandtheile sich wenigstens dem allgemeinen Verbindungsgesetze gemäss vereinigen *konnten*. Es wäre

allerdings verlorene Mühe, diesen Körper unmittelbar aus seinen Bestandtheilen darstellen zu wollen.

Die Erfahrung lehrt uns auch, dass man unter Umständen, welche die Unterchlorsäure entstehen lassen, immer sehr vorsichtig arbeiten muss, weil sie äusserst leicht unter Explosion zerfällt:

$$ClO.O.ClO^2 = Cl^2 + 2O^2.$$

Wird das explosive Gas in Alkalilösung geleitet, so ist jede Gefahr vorüber. Aber es ist dann keine Unterchlorsäure mehr da, die negativen Radicale haben beide ihr positives Radical gefunden und können ihre Aufgabe als Radicale besser erfüllen. Ein Zerfallen in die Elementarbestandtheile tritt nicht weiter ein:

$$ClO.O.ClO^2 + 2(K.O.H) = K.O.ClO^2 + K.O.ClO + H^2O.$$

Berzelius, welcher die durchgreifende Bedeutung der Salzbildung nie übersah, bezeichnete auch Oxyde dieser Art als salzartige Oxyde. Was wir oben geäussert haben, dient also nur zur Bestätigung der Richtigkeit seiner Auffassung.

251. Wir erkennen nun auch die wahre Bedeutung der Superoxyde der Alkalimetalle. Das Kaliumsuperoxyd von Harcourt z. B. ist gleichfalls, wie aus der früher gegebenen graphischen Formel einleuchtet, eine salzartige Verbindung: $\overset{III}{K}O.O.\overset{V}{K}O^2$, der Zusammensetzung nach der Unterchlorsäure $\overset{III}{Cl}O.O.\overset{V}{Cl}O^2$ vollständig entsprechend. Aber so verschieden die Elemente K und Cl sind, so verschieden müssen auch die Bedingungen sein, unter welchen diese Körper entstehen oder zersetzt werden. Cl^2O^4 wird beim Erhitzen explosionsartig zersetzt, K^2O^4 entsteht bei Glühhitze. Cl^2O^4 wird durch Einwirkung von Schwefelsäure gebildet, die schwächste Säure, das Wasser selbst, bringt K^2O^4 augenblicklich zum Zerfallen unter Abgabe von $^3/_4$ seines Sauerstoffgehaltes und unter gleichzeitiger Erniedrigung der Sättigungscapacität zu ihrem Minimum. Dass übrigens bei der so äusserst leicht vor sich gehenden Oxydation des Kaliums Superoxyde nicht nur entstehen können, sondern auch entstehen müssen, ist leicht einzusehen. K.O.K kann nur ganz nothgedrungen entstehen, wie beim Zuführen der kleinsten Menge von Sauerstoff, oder, wenn eine übermässige Glühhitze zum Abgeben der grösseren Menge nöthigt. Ist die Gelegenheit da, so entsteht eine Verbindung, in welcher der electrochemische Gegensatz wenigstens so gut es geht hervortritt. $\overset{III}{K}O$ als

schwach basisches Radical entspricht einigermaassen dem $\overset{v}{K}O^2$ als schwach saurem.

252. In Bezug auf die schwächeren Salzbilder mögen nur ganz beiläufig einige Bemerkungen hinzugefügt werden.

Das Jod ist viel weniger negativ oder, wenn man so lieber will, viel mehr positiv als das Chlor. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist bei weitem grösser. Das Jodsäurehydrat $H.O.JO^2$ ist ganz beständig, und lässt sich direct erhalten durch Oxydation des Jods mit Salpetersäure, oder durch unmittelbares Abscheiden des Chlors aus der Chlorsäure; die Jodsäure kann sich sogar gegen starke Säuren, wie die Schwefelsäure, als schwache Base verhalten. Das Fehlen der unterjodigen Säure, H.O.J, lässt sich auch ganz einfach aus demselben Grunde erklären. Wie bei dem noch leichter oxydirbaren Schwefel das unmittelbare Entstehen der normal sauren Verbindungen SO^2 und SO^3 die Bildung der möglichst einfachen Amphidsäure $H^2.O^2.\overset{II}{S}$ verhindert, so auch beim Jod. Die Jodsäure entsteht zu leicht.

Man könnte einwenden, dass das Fehlen der unterjodigen Säure einen entscheidenden Beweis liefere gegen die eben gegebene Erklärung des gewöhnlichen Chlorsäurebildungsprocesses, weil bekanntlich aus Jod und Kalihydrat jodsaures Kali entsteht, ganz wie aus Chlor und Kali das chlorsaure. Denn die Verwandtschaft des Jods zum positiven Kalium kann freilich nicht grösser sein, als die des Chlors zu diesem Metalle.

Die Antwort auf diese Einwendung ist eigentlich schon gegeben oder liegt in den allgemeinen Eigenschaften des Jods eingeschlossen.

Wir können uns, theoretisch wenigstens, ganz denselben Verlauf denken. Aus Kali und Jod entstehen unterjodigsaures Kali und Jodwasserstoff, der sich sogleich zu Jodkalium sättigt:

$$a)\ K.O.H + J^2 = K.O.J + HJ$$

$$b)\ K.O.H + HJ = KJ + H.O.H$$

Wir können aber bei dieser Zersetzungsphase nicht stehen bleiben. Die gelindeste Reactionswärme ist hinreichend, um das zweite Stadium herbeizuführen:

$$3(K.O.J) = K.O.JO^2 + 2KJ.$$

Die Verwandtschaft des Jods zum Sauerstoff ist unter den vorhandenen Umständen zu gross und die erste Amphidverbindung an sich unnatürlich, da das Kalium zu kräftig prädisponirend wirkt. Es muss also die Umsetzung in zwei völlig normale und beständige Salze so gut wie augenblicklich erfolgen. Hier, wie im vorigen Falle, wäre also das Kalium der Urheber des Verbindungsstrebens, der Wasserstoff nur der anfängliche Träger desselben.

Binden wir das Kali an starke Säuren, so kann das schwache Jod nicht mehr substituirend wirken. Sogar beim Anwenden von kohlensaurem Kali müssen wir, um das gewünschte Resultat zu erzielen, dem kräftigeren Chlor den allein anstrengenden Theil der Arbeit überlassen. Wir schaffen uns bei Gegenwart des Jods unterchlorigsaures Salz und die ganze Arbeit liegt fertig da:

1) $6(K.O.H) + Cl^5 + J = 3(K.O.Cl) + 2KCl + KJ$
2) $3(K.O.Cl) + KJ = K.O.JO^2 + 3KCl.$

Aus der Erfahrung wissen wir, dass wir hier, was beim Chlor nicht gelingt, mit ein- und demselben Oxydationsmittel die fünfatomige Säure unmittelbar in die siebenatomige überführen können:

$$\overset{I}{Na}.O.Cl + \overset{I}{Na}.O.\overset{V}{J}O^2 = \overset{I}{Na}.O.\overset{VII}{J}O^3 + NaCl.$$

Die mehratomig wirkenden Haloide haben deshalb so lange unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen, weil es von besonderer Wichtigkeit war, eben bei diesen Elementen mit der Mehratomigkeit ins Reine zu kommen, welche nirgends anderswo so allgemein geläugnet wird, wie bei diesen Elementen.

253. Gehen wir jetzt zum Stickstoff über.

In der allgemeinen Uebersicht der electrochemischen Verhältnisse habe ich mich über die eigenthümlich unbestimmte Natur dieses Elementes und die daraus fliessenden theoretischen Schlussfolgerungen hinreichend geäussert. Es wurde dabei auch bemerkt, dass der Stickstoff, obgleich ebensowenig wie das Chlor im eigentlichen Sinne des Wortes brennbar, doch unter gewissen Bedingungen in unmittelbare Vereinigung mit Sauerstoff gebracht werden kann. Bestimmter noch geben die Eigenschaften seiner niederen Oxydationsstufen zu erkennen, dass sein Vermögen den Sauerstoff zu binden an und für sich viel grösser ist, als dasjenige des Chlors.

Diese niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs entstehen bekanntlich ausser der salpetrigen Säure, welche auch un-

mittelbar erhalten werden kann, ausschliesslich durch Zersetzung der Salpetersäure.

Durch Einwirkung von wasser- oder sauerstoffentziehenden Substanzen zerfällt die Salpetersäure am einfachsten in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure:

$$2(H.O.NO^2) = H^2O + O + N^2O^4.$$

Die Untersalpetersäure entspricht in jeder Hinsicht der Unterchlorsäure. Nur ist sie bei weitem beständiger in der Hitze. Sie ist also ebenfalls eine salzartige Verbindung der Formel:

$$NO.O.NO^2.$$

Wir können annehmen, dass starke Basen, wie Kali, das gemischte Oxyd ohne Weiteres in die zwei normalen Salze zersetzen:

$$NO.O.NO^2 + 2(K.O.H) = K.O.NO^2 + K.O.NO + H.O.H.$$

Wasser sollte nun auf dieselbe Weise das Entstehen der Hydrate bewirken. Aber der Wasserstoff ist nicht hinreichend positiv, um das schwach saure Salpetrigsäureradical mit einiger Stärke zu binden. Wie bei der schwefligen Säure ist das Anhydrid beständiger als das Hydrat. Das erste Stadium der Reaction wird also:

$$2(\overset{III}{N}O.O.\overset{V}{N}O^2) + H.O.H = 2(H.O.NO^2) + NO.O.NO.$$

Wir wissen, dass sich dieses Salpetrigsäureanhydrid in rothen Dämpfen entwickelt, wenn zur flüssigen Untersalpetersäure wenig Wasser gesetzt wird. Aber bei Zutritt von mehr Wasser muss es nicht nur wie die grosse Mehrzahl der Säureanhydride überhaupt zersetzt werden, sondern fällt zu gleicher Zeit dem prädisponirenden Einflusse des Wassers anheim. Aus NO kann NO^2, das Radical der starken Salpetersäure, auf irgend eine Weise gebildet werden. Die viel beständigere schweflige Säure musste, um bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure überzugehen, von anderswo Sauerstoff erhalten. Bei der beziehungsweise sehr schwachen Verwandtschaft des Stickstoffs zum Sauerstoff ist hier zum Erreichen desselben Zieles keine Zufuhr von Aussen nöthig. Das Wasser bewirkt also zweitens das Zerfallen des Anhydrides in Hydrat:

$$NO.O.NO + H.O.H = 2(H.O.NO),$$

drittens die Oxydation des Hydrates zu Salpetersäure.

254. Dieser Oxydationsprocess ist theoretisch so interessant, dass wir ihn noch genauer verfolgen. $2(H.O.\overset{III}{N}O)$ könnten geben: $H.O.\overset{V}{N}O^2 + HO\overset{III}{N}$. Diese Verbindung des dreiatomigen Stickstoffs

wäre quantitativ vollkommen normal, oder, nach Ueberlieferung aus der organischen Chemie, das Aldehyd der salpetrigen Säure. Aber sogar die entsprechende Kohlenverbindung (COH^2) war bis vor kurzer Zeit unbekannt (Hofmann). Es lässt sich dann noch weniger erwarten, dass eben hier bei den überhaupt schwachen Verwandtschaften des Stickstoffs eine derartige Verbindungsform vorkomme. Soll aber die Substanz, eben entstanden, zersetzt werden, so muss sie wenigstens, um in die Elementarbestandtheile zu zerfallen, die Entstehung eines zweiten Atomcomplexes derselben Art abwarten. H muss sein entsprechendes H finden u. s. w. Allein die Gelegenheit ist da, mit einem anderen Atome des in Zersetzung begriffenen Salpetrigsäurehydrats das Geschick des Zerfallens zu theilen. Wasser, das bei den chemischen Reactionen immer so leicht entsteht, kann dann gebildet werden neben zweimal NO:

$$NOH + H.O.NO = H.O.H + 2NO.$$

Die Erfahrung lehrt uns, dass Salpetersäure und *Stickstoffoxyd* die Endproducte der fraglichen Zersetzung sind.

Nehmen wir nun an, was allerdings von vornherein das bei weitem Wahrscheinlichste sein muss, dass die beiden NO, an einander gebunden, ein selbständiges Ganze bilden, so liesse sich der Zusammenhang in zweierlei Weise erklären. Entweder wird er durch den sich selbst bindenden dreiatomigen Stickstoff vermittelt. $\overset{II}{O}\overset{III}{N}.\overset{III}{N}\overset{II}{O}$ entspräche dann ganz einfach z. B. dem freien Methyl: $H^3\overset{IV}{C}.\overset{IV}{C}H^3$. Es wäre dann aber das grosse Verbindungsstreben zum Sauerstoff kaum zu erklären. Oder der Stickstoff ist einatomig und der Sauerstoff bindet sich selbst nach Art einer Kette. $\overset{I}{N}.\overset{II}{O}.\overset{II}{O}.\overset{I}{N}$ wäre dann ein vollständiges Analogon des Wasserstoffsuperoxydes, es müsste dann sehr leicht in Stickstoffoxydul und Sauerstoff zerfallen, was doch nicht erfolgt. Wir müssen annehmen, dass weder der dreiatomige Stickstoff noch der zweiatomige Sauerstoff mit irgend einer Vorliebe in dieser Weise sich selbst binden. Das ganze chemische Verhalten des Stickstoffoxydes, und nicht nur die Schlussfolgerungen aus seinem specifischen Gewichte, lassen es ausser jedem Zweifel, dass die einfache Formel NO statt der doppelten N^2O^2, welche früher bei Annahme der untrennbaren Stickstoffatome die allein mögliche war, als der wahre Ausdruck seiner Zusammensetzung angenommen werden muss.

Beim Streben zur Bildung von den möglichst beständigen Verbindungen ist also kein anderer Ausweg gefunden, als, wenn auch auf Kosten des Polaritätsgesetzes, bei einer Verbindungsform stehen zu bleiben, wobei wenigstens der prädisponirende Einfluss des Wassers in keiner Weise die Ruhe stören kann.

Wir sind also wirklich einem Falle begegnet, wo sich die Bequemlichkeitsgründe mächtiger zeigen können, als das anders so strenge Gesetz der Polarität. Als wir im Vorigen wegen der verwickelten Verhältnisse bei den Verbindungen zwischen ein- und zweiatomigen Elementen solche Ausnahmen der Regel als möglich voraussetzten, konnte es doch nur unter gewissem Vorbehalt geschehen. Bei einem Elemente, das sich solchermaassen gesetzwidrig benimmt, muss sich auch die allgemeine Eigenschaft der Materie, von welcher das ganze Gesetz abhing, nur sehr undeutlich aussprechen. Die Erfahrung lehrt uns hinreichend, dass, wie ich schon wiederholt bemerkt habe, der dreiatomige Stickstoff in ungewöhnlich geringem Grade den polaren Zustand zu erkennen giebt, oder dass die ungesättigten Verbindungen, NO und noch mehr NH^2, nur als schwach markirte Radicale wirken.*)

Das Stickstoffoxyd ist also eine Verbindung des dreiatomigen Stickstoffs mit dem zweiatomigen Sauerstoff, oder graphisch:



In Bezug auf die bekannte Sättigungscapacität des Stickstoffs könnte ebensowohl von drei als von einem leeren Raume gesprochen werden. Um den Forderungen der Polarität zu entsprechen ist jedenfalls nur der Zutritt eines Atomes nöthig. Wir können also am zweckmässigsten den Stickstoff hier dreiatomig nennen, obgleich er für den Augenblick zweiatomig auftritt.

Denn nichts deutet darauf, dass irgend eine Ursache vorliege, das Element an und für sich als zweiatomig zu bezeichnen, oder die Verbindung, wie z. B. NH^3, N^2O^5 u. s. f., als wirklich gesättigt zu betrachten. Die Eigenschaften des Stickstoffoxydes geben uns aufs

*) Es können natürlich Umstände eintreten, durch welche die polare Wirkungsart des dreiatomigen Stickstoffs gesteigert werden muss, wie z. B. wenn in das Ammoniak organische Säureradicale als Vertreter des Wasserstoffs eingetreten sind. Das Acetamid kann also Quecksilber und Silber leicht aufnehmen u. s. w.

Deutlichste zu erkennen, dass die Ausnahmen unserer vorausgesetzten Regel keineswegs dem Bereiche des Zufalls angehören, oder wirklich auf so losen Gründen fussen, wie wir es bei unserem theoretischen Formelbauen aufs Gérathewohl annahmen. Ist die Polarität der Atome wirklich als ein Naturgesetz zu betrachten, so kann die Berechtigung zu Ausnahmen nicht in dem Gesetze selbst eingeschlossen liegen. Aber es können Umstände eintreffen, wobei das eine Naturgesetz das andere aufhebt, die schwächere Kraft der stärkeren weichen muss. Und augenscheinlich ist ein solcher Fall hier vorhanden. Der Polarität des Atomes wirkt das mächtige Verbindungsstreben des Wassers zur Salpetersäure entgegen. Der Sauerstoffgehalt der Verbindung ist dieses Strebens wegen möglichst erniedrigt worden. Das Wasser nimmt unerlässlich die zur Bildung von Salpetersäure nöthige Menge in Anspruch. Aber lassen wir das unter der Glocke abgesperrte Oxyd dem Wirkungskreise des Wassers entschlüpfen und in die freie Luft treten, so ist seine Zeit vorüber. Der in anderen Fällen bei gewöhnlicher Temperatur so auffallend indifferente freie Sauerstoff trifft hier einen Körper, der, wo nur die Möglichkeit da ist, um jeden Preis Sauerstoff aufnehmen **muss**. Das Oxyd ergänzt sich, indem wiederum zwei Atome durch Sauerstoff zusammengehalten werden, zu salpetriger Säure $\overset{III}{N}O.O.\overset{III}{N}O$ und, wenn nur Sauerstoff in hinreichender Menge vorhanden ist, endlich zu der vollständiger neutralen Untersalpetersäure, $\overset{III}{N}O.O.\overset{V}{N}O^2$. Die rückwärts gehende Reaction ist damit beendet, der ursprüngliche Ruhezustand wieder hergestellt, bis beim Zutritt von Wasser dasselbe Spiel von Neuem anfängt. Man weiss, wie ausnehmend wichtig dieser Kampf zwischen Luft und Wasser, oder mit anderen Worten, zwischen der Polarität und dem Neutralitätsstreben, auch für die Technik geworden ist.

Wenn es nur Ausnahmen dieser Art von einer Regel giebt, so kann es mit Recht heissen, dass die Regel sich sogar am Unverkennbarsten in ihren Ausnahmen bewährt.

Ganz anders wäre das Verhältniss, wenn auch Berzelius Formel für die **Untersalpetersäure** halbirt werden müsste. Tritt am dreiatomigen Stickstoff die Polarität wenig markirt hervor, so giebt es dagegen kaum ein anderes Element, bei welchem sie sich so entschieden äussert, wie bei dem fünfatomigen Stickstoff. Radicale, wie NO^2 und NH^4, sind beinahe einzig in ihrer Art. Und doch sollte das Nitryl im freien Zustande existiren können. Aber das spec. Gewicht, das allein die alte Formel zweifelhaft

gemacht hat (vgl. Deville, Compt. rend. LXIV, 237), entscheidet nicht für sich allein über die wahre Zusammensetzung. Die Verbindung N^2O^4 des 5-atomigen Stickstoffs kann ja ebensowohl wie NH^4Cl vom Gesetze der Zweivolumigkeit abweichen. Das ganze chemische Verhalten der Untersalpetersäure, wie z. B. das Zerfallen bei Einwirkung von Kali, ist bei Annahme der Formel NO^2 kaum zu erklären, geschweige denn, dass der Körper in keiner Weise den Charakter einer ungesättigten Verbindung zu erkennen giebt.

255. Nach dem was oben über die Zersetzung der salpetrigen Säure mitgetheilt wurde, können wir annehmen, dass das Stickstoffoxyd nur im Nothfall entsteht, d. h. wenn nur Wasser zugegen ist, um die Zersetzung der salpetrigen Säure herbeizuführen. Lassen die vorhandenen Umstände eine andere, mehr normale Gruppirung der Atome zu, so muss auch eine solche unerlässlich eintreten. So wissen wir, dass Ammoniak und salpetrige Säure oder Ammoniak und Stickstoffoxyd sich sehr leicht gegenseitig zersetzen. Die grosse Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff übernimmt hier die entscheidende Rolle. Wir wissen, dass sogar das fertige Salz $NH^4.O.NO$ bei gelindem Erhitzen gradeauf in Wasser und freien Stickstoff zerfällt. Gehen wir, wie im Vorigen, von dem Hydrate der Säure aus, so ist die Reaction:

$$NH^3 + H.O.NO = N^2 + H.O.H + H.O.H$$

Wenn wir also Untersalpetersäuregas in kaustisches Ammoniak leiten, so ist schon die bei der Reaction freigemachte Wärme hinreichend, um statt Ammoniumsalz Wasser und Stickstoff zu geben.

Nehmen wir nun, statt des Ammoniaks, ein organisches Derivat desselben, so muss die Reaction in einerlei Weise vor sich gehen. Um die Säure gegen den Einfluss des Wassers weniger empfindlich zu machen, können wir zweckmässig zum Lösungsmittel statt des Wassers, das als Rückstand nur Salpetersäure geben sollte, die Salpetersäure selbst wählen.

Amidobenzoësäure würde geben:

$$H.O.\overset{\frown}{CO.C}^6H^4.\overset{'''}{N}H^2 + H.O.NO = N^2 + H.O.H + H.O.\overset{\frown}{CO.C}^6H^4.\overset{''}{O}.H.$$

Wie wir mit der Typentheorie die Amidosäure als ein Derivat des Ammoniaks (richtiger doch als eine Verbindung des dreiatomigen Stickstoffs) bezeichnen können, so lässt sich natürlich auch die s. g. Oxysäure als eine Art Wasser betrachten.

256. Es ist hinreichend bekannt, dass das Hydrat der salpetrigen Säure ausnehmend leicht zerfällt. Die Reaction, einmal eingetreten, setzt sich deshalb ohne Aufenthalt zum Endziele fort. Es ist die Mühe werth zu versuchen, ob nicht eine weniger leicht zersetzbare Verbindung der Säure, wie z. B. eins von diesen eigenthümlichen Zwischendingen zwischen Säure und Salz, die wir zusammengesetzte Aether nennen, wie der Aethyläther $C^2H^5.O.NO$, bei ermässigter Reaction vielleicht andere Resultate herbeiführen.

Bekanntlich wirkt das Mangansuperoxyd, wenn wir die Reaction durch Abkühlen mässigen, auf zwei Atome schweflige Säure zur Entstehung von Unterschwefelsäure. Wenn wir aber der starken Reactionswärme nicht entgegen zu wirken suchen, so giebt ein Atom SO^2 mit einem Atom MnO^2 als Endresultat der Reaction schwefelsaures Manganoxydul:

$$\overset{IV}{S}O^2 + \overset{IV}{M}nO^2 = \overset{II}{M}n.O^2.\overset{VI}{S}O^2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}\overset{IV}{S}O^2\\ \overset{IV}{S}O^2\end{matrix} + \overset{IV}{M}nO^2 = \overset{II}{M}n.O^2.\left.\begin{matrix}\overset{VI}{S}O^2\\ \overset{VI}{S}O^2\end{matrix}\right\}$$

Die beiden Sulphurylatome müssen im zweiten Falle einander binden. Es entsteht eine Art Doppelsäure.

Es wäre möglich, dass der Process auch bei der salpetrigen Säure in ähnlicher Weise verliefe. Zur Entziehung des Sauerstoffs aus H.O.NO sind, ausser dem schon vorhandenen, drei von Aussen hinzutretende Wasserstoffatome nöthig. Wenn sie zwei Atomen NH^2 entnommen werden, so bleibt also eins an Stickstoff gebunden übrig. Liesse sich nur der leere Raum ausfüllen, so wäre zur Losreissung des Stickstoffs von dem organischen Atomcomplexe keine Veranlassung mehr. Aber die theoretischen Speculationen sind überflüssig, da wir den vollen Verlauf der ermässigten Reaction kennen:

$$\begin{matrix}H.O.CO.\overset{\frown}{C}{}^6H^4.\overset{III}{N}HH\\ H.O.CO.\overset{\frown}{C}{}^6H^4.\overset{III}{N}HH\end{matrix} + C^2H^5.O.\overset{III}{N}O = \left.\begin{matrix}H.O.CO.C^6H^4.\overset{III}{N}\\ H.O.CO.C^6H^4.\overset{III}{N}H\end{matrix}\right\}\overset{III}{N} + C^2H^5.O.H + H.O.H.$$

Das aus der salpetrigen Säure freigewordene Stickstoffatom reicht gerade aus, um den leergewordenen Raum auszufüllen. Es entsteht also neben den zwei Wassermoleculen auch hier eine Doppelsäure, in welcher der dreiatomige Stickstoff den Zusammenhang vermittelt, ganz wie in dem vorigen, beispielsweise angeführten Falle der ebenfalls sich selbst bindende sechsatomige Schwefel.

Wir leiten also, um diesen eigenthümlichen Körper zu erhalten, die salpetrige Säure in eine alkoholische, statt wässrige, Lösung der Amidobenzoësäure.

257. Ein glücklicher Gedanke führte Griess zu dieser, scheinbar so geringfügigen Veränderung der Piria'schen oder in diesem besonderen Falle der Gerlandt'schen Reaction. Es wurde daraus eine wissenschaftliche Entdeckung, die während des letzt verflossenen Jahrzehendes kaum ihres Gleichen findet, Dank doch vor allem der seltenen Geschicklichkeit und der unermüdlichen Ausdauer, womit der Entdecker die mehr oder minder zufällig aufgefundene Reaction bis in die kleinsten Details und in ihrer Anwendung auf die verschiedensten Körper verfolgt hat. Griess hat, so zu sagen, eine neue Abtheilung der organischen Chemie geschaffen, indem er nach und nach die reiche Chemie der Azoverbindungen entstehen liess.

Die experimentelle Grundlage zur Beurtheilung dieser interessanten Körper ist also schon lange durch den Entdecker selbst gegeben. Verschiedene Chemiker haben zu ihrer theoretischen Erklärung beigetragen, endlich hat Kekulé in den letzten Lieferungen seines Lehrbuches die Mehrzahl der bekannten Azokörper systematisch zusammengestellt und mit seinem gewöhnlichen Scharfblick auch ihren atomistischen Bau vollständig auseinander gesetzt. Es könnte überflüssig scheinen, sie auch hier eingehender zu behandeln.

Die theoretische Bedeutung dieser Stickstoffverbindungen ist mir doch zu gross erschienen, um sie eben jetzt unerwähnt zu lassen, wenn es sich auch um nichts Anderes handelt, als um die allgemeinen Verbindungsgesetze des Stickstoffs. Was ich im Folgenden über die fraglichen Körper bemerke, wird also freilich nicht ihrer selbst wegen mitgetheilt. Wenn ich genügende Aufschlüsse über die chemische Natur des Stickstoffs finden wollte, konnte ich sie nicht übergehen. Ich habe mich sogar verpflichtet gefunden, meine electrochemische Auffassung eben bei Körpern dieser Art auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen.

Für Kekulé ist bekanntlich die constante und unveränderliche Atomigkeit der leitende Grundsatz, auf welchem seine theoretische Auffassung ruht, für mich dagegen die nach bestimmten Gesetzen wechselnde Sättigungscapacität. In dieser principiell verschiedenen Auffassung des Sättigungsbegriffes liegt die einzige Ursache, weshalb

ich die Ansichten Kekulé's über die Azoverbindungen nicht völlig theilen kann.

258. Es liegen uns die s. g. Diazoverbindungen am nächsten, weil wir eigentlich mit diesen Körpern schon den Anfang gemacht haben.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin, welches in Alkohol gelöst war, erhielt Griess das Diazoamidobenzol. Diese gemässigte Reaction muss ganz dieselbe sein, wie bei dem entsprechenden Benzoësäurederivate, gleichwie bei der lebhafter vor sich gehenden Reaction in beiden Fällen die Oxyverbindungen entstehen:

$$\begin{matrix} C^6H^5.\overset{III}{N}HH \\ C^6H^5.\overset{III}{N}HH \end{matrix} + H.O.\overset{III}{N}O = \left.\begin{matrix} C^6H^5.\overset{III}{N} \\ C^6H^5.\overset{III}{N}H \end{matrix}\right\}\overset{III}{N} + 2(H.O.H).$$

Sämmtliche drei Stickstoffatome müssen ebensowohl nach wie vor der Reaction dreiatomig wirken. Es ist ein ganz glatt vor sich gehender, obgleich etwas ungewöhnlicher doppelter Austausch. Der entstandene Körper ist ein wahres Substitutionsproduct des Anilins. Meine Auffassung stimmt also hier vollkommen mit derjenigen von Kekulé überein.

259. Es konnte dem Entdecker der Azoverbindungen nicht entgehen, dass die Einwirkung auf das Anilin eine ganz andere wurde, wenn bei Zunahme des Wassers sich auch Salpetersäure in grösserer Menge gebildet hatte. Er ging zu der ursprünglichen Reaction zurück, löste das Anilin in wässriger Salpetersäure, liess salpetrige Säure einwirken, und erhielt so das s. g. salpetersaure Diazobenzol.

Die Verhältnisse sind hier wesentlich verändert. Der fünfatomige Stickstoff ist ins Spiel getreten. Ein einziges Molecul des Salzes kann die nöthigen drei Wasserstoffatome liefern:

$$C^6\overset{I}{H}^5.\overset{V}{N}\overset{I}{H}\overset{I}{H}\overset{I}{H}.O.NO^2 + H.O.\overset{III}{N}.O = C^6\overset{I}{H}^5.\overset{V}{N}\overset{III}{N}.O.NO^2 + 2(H.O.H).$$

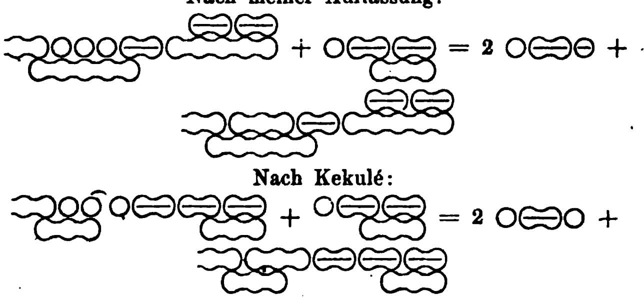
Es sind bei diesem doppelten Austausch alle drei Wasserstoffatome des fünfatomigen Stickstoffs durch Stickstoff ersetzt. Eine interessantere Art von Ammonium lässt sich kaum denken.

Es ist zu erwarten, dass dieses Stickstoffphenylammonium bei weitem nicht so positiv wirken könne, wie das gewöhnliche Wasserstoffphenylammonium. Es kann also nicht auffallen, dass der Körper auch als Säure wirkt, indem das Nitrylradical z. B. dem Kalium den Platz räumt.

Kekulé's Formel $C^6H^5.\overset{III}{N}.\overset{III}{N}.NO^3$ wäre ganz dieselbe, wenn nicht die Werthigkeitszeichen die wesentlich verschiedene Auffassung zu erkennen gäben.

Die graphischen Ausdrücke für die Werthigkeit lassen die verschiedenen Gedanken, die den Formeln zu Grunde liegen, viel deutlicher hervortreten. Drücken wir die ganze Reaction graphisch aus:

Nach meiner Auffassung:



Nach Kekulé:

Allerdings scheint meine Auffassung die einfachste zu sein. Ausser der Substitution der drei Wasserstoffatome ist in keiner Beziehung irgend eine Veränderung eingetreten. Die Unbeständigkeit des Körpers zeigt uns nur, dass der Stickstoff in dieser Weise kein recht passender Vertreter des Wasserstoffs ist. Es kommt natürlich alles darauf an, dass man nicht ein für allemal die Fünfatomigkeit des Stickstoffs läugnet.

Nach Kekulé's Formeln erklärt sich die Eigenschaft, direct mit Säureresten salzartige Verbindungen zu geben, viel schwieriger. Wenigstens ist die Bindung nach der Reaction eine ganz andere geworden. Die „typische Eigenschaft" des Ammoniaks (Typus NH^3) ohne Vermittlung eines mehratomigen Radicals Säuren (Typus H^2 oder H^2O) zu binden, lässt sich nicht mehr erkennen. Die moleculare Verbindung ist in eine atomistische übergeführt worden und eine Art Säureamid entstanden, in welches nicht das gewöhnliche Säureradical, z. B. nicht Nitril NO^2, sondern Oxynitril NO^3 als Vertreter von Wasserstoff im NH^3 eingeht. Für die typische Auffassung können freilich Amide dieser Art nichts Befremdendes bieten, da die Zahl der Sauerstoffatome eigentlich keiner Regel unterworfen ist.*)

*) Im Zusammenhang hiermit mag beiläufig auf einen Druckfehler (Kekulé's Lehrb. II, 742) aufmerksam gemacht werden, welcher zeigt, dass Kekulé Schwierigkeiten dieser Art nicht beachtet hat. Es wird, gelegentlich des Vergleiches zwischen Azo- und Diazoverbindungen, die Meinung ausgesprochen, dass, „weil beide einen gemeinschaftlichen Theil ($\overset{III}{N}\ \overset{III}{N}$) haben, das Azobenzol als Phenylverbindung derselben Gruppe angesehen werden

Wo die Zersetzungsreactionen der fraglichen Substanz sich bis zum vollständigen Austreiben der beiden Stickstoffatome steigern, ist es an und für sich gleichgültig, wie man sich die innere Lagerung der Atome vorstellen will. Bei den weniger tief eingreifenden Zersetzungen bietet die Annahme des fünfatomigen Stickstoffs wenigstens keine Schwierigkeiten dar.

Salpetersaures Diazobenzol und Anilin geben Anilinsalz und Azoamidobenzol:

$$C^6H^5.\overset{V}{N}\overset{III}{N}.O.NO^2 + C^6H^5.NH^2 + H^2N.C^6H^5 = C^6H^5.\overset{III}{N}\overset{III}{N}.H\overset{III}{N}.C^6H^5 + C^6H^5.NH^3.O.NO^2.$$

Man könnte sich die Reaction ganz einfach als eine rückgängige Substitution des Stickstoffs gegen Wasserstoff denken. Will man darin, was allerdings rücksichtlich anderer analoger Reactionen das Richtigere sein mag, lieber die Anlagerung eines Anilinrestes $C^6H^5.NH$ zu dem Azobenzol sehen, so habe ich auch nichts dagegen. Beim Zutritt des Anilinrestes statt des Säurerestes ist keine Veranlassung mehr zur Fünfatomigkeit. Wie Kekulé mit Recht bemerkt (S. 721), „ist das Diazoamidobenzol nicht eigentlich eine salzartige Verbindung, es entspricht eher den Aniliden."

Wird das Amidoazobenzol mit Brom versetzt, so tritt das umgekehrte Verhältniss ein. Der angelagerte Anilinrest wird losgerissen, weil hier die Bindung am schwächsten ist, und das am Phenyl gebundene Stickstoffatom zur Fünfatomigkeit angeregt. Ist nur der Impuls da, so muss auch der Wechsel des Atomwerthes vorsichgehen.

$$C^6H^5.\overset{III}{N}.\overset{III}{N}.\overset{III}{N}H.C^6H^5 + Br^6 = C^6H^5.\overset{V}{N}\overset{III}{N}Br + NH^2.C^6H^2Br^3 + 2HBr.$$

Die zweiatomige Gruppe N^2 in dem Diazobenzol wäre also dieser Anschauungsweise nach nicht $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$, sondern $\overset{V}{N}\overset{III}{N}$.

260. Gehen wir weiter, so begegnen wir in den Diazoverbindungen der Phenole wiederum einem Falle, wo in einem Molecule drei leicht vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind,

könnte, deren Bromid- das Diazobenzolbromid ist; jenes könnte mit einem wahren Aether, dieses mit einem Säureäther verglichen werden; z. B.:

$$C^6H^5.N\overset{II}{=}N.C^6H^5 \qquad C^6H^5.N\overset{II}{=}N.NO^3$$
$$C^6H^5.\overset{II}{O}.C^6H^5 \qquad C^6H^5.\overset{II}{O}.NO^3\text{“}$$

Wäre die letzte Formel richtig, so würde es viel leichter sein, die Constitution der fraglichen Salze typisch zu erklären, auch hätten dann die Versuche „aus dem Diazobenzolbromid in das Azobenzol überzugehen und umgekehrt" einige Aussicht auf Erfolg. Anders wenn wir den Fehler verbessern und in der letzten Formel NO^2 statt NO^3 schreiben, auch meiner Auffassung gemäss annehmen, dass die beiden Reihen Azoverbindungen keinen gemeinschaftlichen Theil $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$ haben. Nur durch eine Umlagerung der Atome, durch Uebergehen von $\overset{V}{N}\overset{III}{N}$ in $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$ könnte der Austausch von Brom gegen C^6H^5 gelingen und Azobenzol entstehen.

Ein anderer, an sich geringfügiger Druckfehler $C^6H^5.N^2.HNO^3$ statt $C^6H^5.N^2.NO^3$ (S. 721) deutet darauf hin, dass dem Verfasser diese Art Salzbildung nicht ganz normal erschienen ist.

an Sauerstoff und an dreiatomigen Stickstoff gebunden. Ich kann also gegen Kekulé's Formel nichts einzuwenden haben:

$$C^6H^4.\begin{matrix}NHH\\O.H\end{matrix} + H.O.NO = C^6H^4.\left.\begin{matrix}\overset{III}{N}\\\overset{II}{O}\end{matrix}\right\}\overset{III}{N} + 2(H.O.H).$$

Dass die Anisole sich ganz wie das Benzol selbst verhalten, ist von Kekulé hinlänglich erklärt.

261. Was endlich die einfachen Azoverbindungen betrifft, so können wir uns jetzt in grösster Kürze fassen.

Die Entstehung dieser zum Theil lange bekannten Körper ist eine wesentlich andere, als die der Diazoverbindungen. Durch unmittelbare Subtraction ohne entsprechenden Ersatz wird hier ein fünfatomiger Stickstoff ganz oder theilweise zum dreiatomigen erniedrigt. Zum Vergleich lassen wir durch die gewöhnliche Reduction des Nitrobenzols Anilin entstehen:

$$C^6H^5.\overset{V}{N}OO + 3H^2S = C^6H^5.\overset{III}{N}HH + 2H^2O + S^3.$$

Vier Wasserstoffatome können nicht die zwei Sauerstoffatome ersetzen. $\overset{V}{N}$ muss als $\overset{III}{N}$ auftreten, bis eine Säure die Fünfatomigkeit wieder hervorruft.

Als Subtractionsmittel ohne Ersatz lehrte uns Mitscherlich, der Entdecker des Azobenzols (schon 1834) die alkoholische Kalilösung anwenden. Vor einigen Jahren dehnte Griess ihre Anwendung auch auf die Nitrosäuren aus, und trug also auch bei dieser Gruppe von Azoverbindungen zur Erweiterung unserer Kenntnisse wesentlich bei. Strecker lehrte uns die Anwendung des Natriumamalgams als Reductionsmittel der Nitrokörper. Der viel einfachere Verlauf bei dieser Reaction hat die theoretische Erklärung in hohem Grade erleichtert.

Bei Einwirkung von Natrium könnte man sich die Entstehung des Körpers $C^6\overset{I}{H}^5.\overset{III}{N}\overset{II}{O}\overset{II}{O}$ denken. Acetone dieser Art scheinen doch, gleichwie das Aldehyd des dreiatomigen Stickstoffs, gar nicht zu existiren. Es müssen zwei Molecule der Nitroverbindung zu gleicher Zeit in Angriff genommen werden.

Die kleinste Zahl von Sauerstoffatomen, die in dieser Weise auf einmal weggenommen werden kann, ist der Erfahrung gemäss drei. Es entsteht so das Azoxybenzid:

$$C^6H^5.\overset{V}{N}O^2 + O^2\overset{V}{N}.C^6H^5 - 3O = C^6H^5.\overset{V}{N}\overset{II}{O}.\overset{III}{N}.C^6H^5;$$

oder graphisch:

Auch hier wäre also das N^2 nicht $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$, sondern $\overset{V}{N}\overset{III}{N}$.

Kekulé giebt die Formel: $\begin{matrix} C^6H^5.\overset{III}{N} \\ C^6H^5.\overset{III}{N} \end{matrix}O$

oder graphisch:

Obgleich nicht genügend, kann doch jedenfalls dieser graphische Ausdruck eine Andeutung davon geben, dass der Sauerstoff beide Stickstoffatome bindet.

Wird auch das letzte Sauerstoffatom fortgenommen, so entsteht das Azobenzid:

$$C^6H^5.\overset{V}{N}O^2 + O^2\overset{V}{N}.C^6H^5 - 4O = C^6H^5.\overset{III}{N}.\overset{III}{N}.C^6H^5;$$

oder graphisch:

Es sind augenscheinlich Reactionen derselben Art, wie die Ueberführung der Phenylschwefelsäure zu phenylschwefliger Säure (Vgl. S. 158).

Kekulé's Formel ist hier dieselbe. Wir träfen also endlich in dem so sonderbar beständigen Azobenzide einen Azokörper, in dem das zweiatomige N^2 wirklich als $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$ zu betrachten wäre.

Bei Einwirkung von Kali auf weingeistige Nitrobenzoesäure erhielt Griess die ebenfalls ganz beständige Azoxybenzoësäure:

$$\begin{matrix} H.O.CO.C^6H^4.NOO \\ H.O.CO.C^6H^4.NOO \end{matrix} - 3O = \left.\begin{matrix} H.O.CO.C^6H^4.\overset{V}{N}O \\ H.O.CO.C^6H^4.\overset{III}{N} \end{matrix}\right\}$$

Wenn im vorigen Falle (Amide und H.O.NO) Alkohol statt des Wassers angewandt wurde, so geschah es nur zur Ermässigung der Reaction. Hier wirkt dagegen der Alkohol bei der Reaction wesentlich mit. Es scheint ausser Zweifel zu sein, dass das Kali auf Kosten des Nitrokörpers die Bildung von Essigsäure veranlasst. Die Entstehung von Aldehyd muss durch die Heftigkeit der Reaction veranlasst sein.

Strecker erhielt bei vollständiger Subtraction des Sauerstoffs die Azobenzoësäure: $\left.\begin{matrix} H.O.CO.C^6H^4\overset{III}{N} \\ H.O.CO.C^6H^4\overset{III}{N} \end{matrix}\right\}$

262. Bekanntlich können die Azoverbindungen durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in die Hydrazoverbindungen übergehen, z. B.:

$$C^6H^5.\overset{III}{N}.\overset{III}{N}.C^6H^5 + H^2 = C^6H^5.H\overset{III}{N}.\overset{III}{N}H.C^6H^5.$$

oder graphisch:

Es ist wiederum Kekulé's Formel.

Diese Körper sind besonders deshalb bemerkenswerth, weil sie bei Einwirkung von Säuren sehr leicht in Basen übergeführt werden, z. B. das Hydrazobenzid in Benzidin:

$$C^6H^5.H\overset{III}{N}.\overset{III}{N}H.C^6H^5 + 2HCl = Cl.H^3\overset{V}{N}.C^6H^4\frown C^6H^4.\overset{V}{N}H^3.Cl;$$

oder, weil die graphische Formelsprache uns den augenfälligsten Ausdruck giebt:

Fittig hat uns gezeigt, dass das hierbei entstehende Benzidin identisch ist mit Diphenylamin.

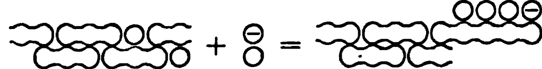
Es giebt wohl kaum ein schöneres Beispiel des prädisponirenden Einflusses der starken Säuren, hier, weil es sich um die Stickstoffbase handelt, zur Erhöhung der Sättigungscapacität, oder, wenn wir uns so ausdrücken wollen, zur Verlängerung der graphischen Zeichen.

Um fünfatomig wirken zu können, müssen die beiden Stickstoffatome ihren Platz als Binder den Phenylcomplexen selbst überlassen, während zwei von den sonst so fest gebundenen Wasserstoffatomen der Phenyle den losgerissenen Stickstoffatomen Raum bereiten müssen. Mit einem Worte, das Streben zur Salzbildung ruft ein gänzliches Umwerfen des ganzen Baues hervor. Durch die nach der Entstehung des Hydrokörpers sehr lose Bindung der Stickstoffatome wurde diese Umwerfung im hohen Grade erleichtert.

Die interessante Beobachtung Kekulé's, dass das Amidoazobenzid von Griess und Martius auch bei Einwirkung von Anilinchlorid auf Diazoamidobenzol entsteht, bezieht sich augenscheinlich auf eine Erscheinung ganz derselben Art. Der letztgenannte Körper enthält ebenfalls zwei, auf dieselbe Weise gebundene Stickstoffatome. Wenn nur die äussere Veranlassung da ist, so tritt eine entsprechende Umlagerung ein, das leicht zersetzbare Diazoamidobenzol geht in das sehr beständige Amidoazobenzid über:

$$C^6H^5.\overset{III}{N}.\overset{III}{N}.H\overset{III}{N}.C^6H^5 + HCl = C^6H^5.\overset{III}{N}.\overset{III}{N}.C^6H^4.\overset{V}{N}H^3.Cl$$

oder graphisch:



Man lässt Diazoamidobenzol mit Alkohol und etwas Anilinchlorid einige Tage stehen. Die Chlorverbindung der schwachen Base wirkt anregend. Ist aber nur der anfängliche Impuls gegeben, so geht die Umlagerung weiter fort. Um die neue Verbindung rein zu erhalten, „setzt man doch besser Salzsäure zu und kocht einige Zeit“ (Kekulé's Lehrb. II, 698). Ich glaube nicht, dass das Anilin hier als solches wirkt. Wahrscheinlich möchte z. B. etwas

Kupferchlorid denselben Effect ausüben. Die Chlorwasserstoffsäure selbst würde von Anfang an zu kräftig wirken. Dass der Körper unmittelbar aus Anilin mit H.O.NO beim Erwärmen der Lösung entsteht (Griess), allerdings besonders bei Ueberschuss von $H.O.NO^2$, ist leicht erklärlich.

263. Aus dieser Betrachtung der merkwürdigen Azoverbindungen können wir, zur Erläuterung der chemischen Wirkungsart des Stickstoffs, folgende wichtige Schlussfolgerungen ziehen.

Der fünfatomige Stickstoff kann den dreiatomigen Stickstoff vollständig binden. Diese Art von Ammonium $\overset{V}{N}\overset{III}{N}\overset{I}{R}$ ist höchst unbeständig. Die s. g. Diazoverbindungen sind vielleicht richtiger Azoammoniumverbindungen.

Die beiden Stickstoffvarietäten können auch mit zwei und zwei Einheiten einander binden. Die dadurch zusammengehaltenen Atomcomplexe bilden ein weit beständigeres Ganze: die Azooxy- oder richtiger Diazooxyverbindungen.

Zwei Atome des dreiatomigen Stickstoffs können auf doppelte Weise einander binden.

Mit zwei und zwei Einheiten gebunden, werden sie äusserst schwierig von einander gerissen; es sind die s. g. Azo-, richtiger Diazoverbindungen.

Zu derselben Reihe von Verbindungen möchten auch die zuletzt von Griess (Zeitschr. f. Ch. X, 164) beschriebenen s. g. Diazosäureimide gezählt werden müssen, wie z. B. das Benzoësäurederivat $C^7H^5N^3O^2$ oder nach Griess: $\left.\begin{matrix}(C^7H^4N^2O^2)\\H\end{matrix}\right\}N$. Die Entstehung aus dem Diazoperbromide könnte nämlich in folgender Weise ausgedrückt werden:

$$H.O.\widehat{CO.C}^6H^4.\overset{V}{N}\overset{V}{N}{}^{Br^2}_{Br} + 4NH^3 = 3NH^4Br + H.O.\widehat{CO.C}^6H^4.\overset{III}{N}\overset{II}{N}.$$

Es wäre also eine Amidobenzoësäure, in welcher das zweiatomige $\overset{II}{N}$ 2H des Amides vertritt. Dass die sauren Eigenschaften dadurch erhöht werden, ist von vornherein wahrscheinlich. Die Reaction wird auch hier ein glatt verlaufender doppelter Austausch, während nach Griess Formel eine vollständige Umlagerung vorausgesetzt werden muss. Der Sauerstoff der Benzoësäure würde an Stickstoff gebunden werden, und seine Rolle als Binder der Metalle in den „gut characterisirten Salzen" einem anderen Stickstoffatome überlassen. Der einfachste Name dieses Typus einer neuen Reihe von Azokörpern wäre hiernach Triazobenzoësäure.

Bei der einfachsten Anlagerung (1 und 1) ist der Zusammenhang sehr schwach. Ist die Möglichkeit vorhanden, durch Ausgabe von Wasserstoff die vorhergenannte Bindungsart anzunehmen, so wird der Körper weniger geneigt zur Zersetzung. Aber der leiseste

Impuls zur Entstehung von Salzen führt eine vollständige Umlagerung herbei und bildet die s. g. *Hydroazo-*, richtiger *Hydrodiazoverbindungen*. Giebt es zu jener festeren Bindung keine Gelegenheit, so zersetzt sich der Körper schon bei gelindem Erhitzen unter heftiger Explosion: die s. g. *Diazoamido-*, richtiger *Diazohydroazoverbindungen*.

Der zweiatomig wirkende Stickstoffcomplex verhält sich also fast ganz wie der ebenfalls zweiatomige Sauerstoffcomplex: . *Der einfachst mögliche Kettenbau scheint dem dreiatomigen Stickstoff kaum besser anzustehen als dem zweiatomigen Sauerstoff.* Nur wenn kein anderer Ausweg vorhanden ist, bilden sich die Ketten, aber die Superazotide dieses Baues zerlegen sich beinahe ebenso leicht, wie die durch ähnliche Aneinanderkettung entstehenden Superoxyde. Wir vergleichen z. B. Benzoylsuperoxyd und Amidodiazobenzoësäure, die ziemlich genau einander entsprechen:

$$C^7H^5O.\overset{II}{O}.\overset{II}{O}.C^7H^5O \text{ und } H.O.C^7H^4O.\overset{II}{N}.H\overset{III}{N}.C^7H^4O.O.H.$$

Wir haben also bei den Azokörpern folgende vier Combinationen von zwei Stickstoffatomen annehmen müssen, nämlich:

$$(\overset{V}{N} - \overset{III}{N})^{II},\ (\overset{II}{N} = \overset{III}{N})^{V},\ (\overset{III}{N} = \overset{III}{N})^{II},\ (\overset{III}{N} - \overset{III}{N})^{IV},$$

während Kekulé beim Festhalten der fixen Atomigkeit nur die zwei letzteren anzunehmen braucht. Wir haben ohne Bedenken Kekulé's Formeln übrigens als richtig angenommen und nur unsere electrochemische Auffassungsweise hineingelegt. Die Thatsachen zwingen uns zu der Annahme, dass zwei als Bindeglied wirkende combinirte Stickstoffatome entweder wie im Azobenzid und im salpetersauren Diazobenzol zweiatomig, oder wie im Azooxy- und Hydroazobenzide vieratomig functioniren. Der weitere Schritt, mit dem wir die Art der gegenseitigen Bindung dieser Atome nachzuweisen suchten, konnte allerdings überflüssig erscheinen, weil wir doch über die Grenze der grösseren oder geringeren Wahrscheinlichkeit nicht hinaus gelangen konnten. Sind aber die abweichenden Resultate, zu denen uns dieser Versuch führte, auch in keiner Weise entscheidender, als die mit Anleitung der specifisch typischen Auffassungsweise vorher gewonnenen, so hat uns dieser Versuch doch Gelegenheit gegeben, unsere electrochemischen Grundsätze, in Bezug auf die Sättigung der Grundstoffe und die allgemeinen Paarungs-

erscheinungen, auf eine besonders interessante Klasse von Verbindungen anzuwenden. Zugleich haben wir unsere Untersuchung über die Verbindungsgesetze des Stickstoffs weiter geführt und dabei, neben den Combinationen des dreiatomigen Stickstoffs, gemischte Verbindungen des fünfatomigen mit dem dreiatomigen angenommen. Es leitet uns diese Annahme zu der Frage, ob nicht auch der fünfatomige Stickstoff in derselben Weise sich selbst zu binden vermag, überhaupt zu der Frage, wie sich zwei oder mehrere fünfatomig wirkende Stickstoffatome gegeneinander verhalten.

264. Um diese Frage zu beantworten, müssen wir uns auf ein anderes Gebiet der Chemie begeben, nämlich zu der Chemie der Metallammoniake übergehen.

Man weiss, dass verschiedene Metalle, besonders doch die Platinmetalle und das Kobalt, bei Einwirkung von Ammoniak auf ihre Salze oder Oxyde eigenthümlich zusammengesetzte Verbindungen von stark basischer Wirkung entstehen lassen.

Es giebt wohl kaum eine andere Körperklasse, über die so viel geschrieben worden ist, wie über diese metallhaltigen Ammoniake. Es liegen uns ganze Bücher vor (Weltzien, Bödecker, Schiff u. s. w.), voll von theoretischen Auseinandersetzungen, die zu ihrer Deutung dienen sollen, ausserdem die reiche Journalliteratur, welche das unumgängliche Material zu den theoretischen Formelbauten geliefert hat.

Es kann nicht meine Absicht sein, die vielen Ansichten über die Constitution dieser Körper irgend einer kritischen Prüfung zu unterwerfen, und zwar vor Allem deshalb nicht, weil ich die fraglichen Verbindungen hier in Betracht ziehe, ausschliesslich um aus ihrem Studium derartige Aufschlüsse über die chemische Wirkungsart der Elementaratome zu gewinnen, welche Verbindungsformen anderer Natur in keiner Weise geben können. Andererseits kann ich diese verschiedenen Ansichten um so weniger ganz unberührt lassen, weil ich in Bezug auf meine eigene Auffassung nicht eine neue Ansicht zu den vielen anderen fügen will, sondern nur eine der gegebenen zu besserer Uebereinstimmung mit meiner Darstellungsweise zu modificiren und in veränderter Form darzulegen bedacht bin.

Man kennt die Paarungstheorieen von Berzelius und Claus, die Ammoniaktheorie Gerhardt's, die Ammoniumtheorieen von Hofmann, Weltzien, Kolbe, Bödecker, Schiff u. s. w.

Als Beispiel wählen wir die zuerst bekannt gewordene Platinbase, die s. g. erste Reiset's. Wir begegnen folgenden Formeln des Chlorides:

Nach Berzelius: $Pt\,NH^2.NH^4.Cl$; nach Claus: $2H^3N.PtCl$; Gerhardt:

$\left.\begin{matrix}H^5\\Pt\end{matrix}\right\} N^2.HCl$; Hofmann: $\left.\begin{matrix}H^2\\H^4N\\Pt\end{matrix}\right\} N.Cl$; Bödecker: $N\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}Pt\\H^3\end{matrix}\right.Cl\\H^3\end{matrix}\right.$ u. s. w.

Erst bei den mehr complicirten Verbindungen tritt die Verschiedenheit der Ammoniumformeln verschiedener Chemiker (Weltzien, Kolbe, Schiff) deutlicher hervor. Ich habe hier absichtlich eine der einfachsten Verbindungen gewählt.

Die Gerhardt'sche Auffassung zählt wenige Anhänger. Dass man hier nicht mit Ammoniaken zu thun habe, ist längst entschieden. Auch möchte die Zeit vorüber sein, wo man, um die Naturgesetze in die Fesseln der Theorie einzuzwängen, die Atome sich in Aequivalente auflösen liess, obgleich wir auch in späterer Zeit eigenthümliche Nachklänge dieser Auffassung (z. B. in Bödecker's „Ammoniak- und Ammoniumgruppen“, 1862) vernehmen.

Die Annahme des Ammoniums im gewöhnlichen Sinne des Wortes als Ersatz für Wasserstoff in einem anderen Ammoniumcomplexe beruht auf Voraussetzungen, die noch des thatsächlichen Beweises entbehren, und scheint mir ausserdem die ganze Auffassung auf Irrwege zu führen. Claus Schreibweise, welche aus guten Gründen und ihrer Einfachheit wegen nicht geringen Beifall gefunden hat, ist natürlich vollkommen richtig, wenn man die empirisch geschriebenen Formeln auch rein empirisch auffasst. Als Paarungsformeln haben sie ihren Werth gänzlich eingebüsst, wenn man mit Claus annimmt, dass alles Ammoniak als passiver Paarling mit Platinchlorür zu betrachten sei, eine Annahme, die doch in der Existenz der zu Berzelius Zeit noch unbekannten ammoniakreichen Kobalt- und Iridiumbasen wenigstens ihre Erklärung findet. Wie eigenthümliche Consequenzen sich übrigens aus dieser unklaren Auffassung des Paarungsbegriffes ergeben müssen, zeigt sich am besten in Gibbs und Genth's Annahme, dass nicht nur NO^2, sondern sogar ClO^2 als inactiver Paarling neben dem Ammoniak auftreten könne (Smiths. Cont. 1856 p. 63). Auch Braun (Ann. Chem. Pharm. CXXV, 195) schreibt in den Kobaltbasen dem Metalle die chemische Wirksamkeit zu.

265. Berzelius Paarungsformel, welcher zu Folge die Verbindung ein mit Platinamid gepaartes Ammonium enthalten soll, ist schon lange, wie seine ganze Paarungstheorie, als veraltet und unnütz in beinahe vollkommene Vergessenheit gerathen. In den grösseren Lehrbüchern (wie Otto's) wird sie allerdings als Beitrag zur Geschichte der interessanten Verbindungen angeführt. Schiff („Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate," 1864) hat in seiner ausführlichen Kritik über die Metallammoniaktheorieen seiner Vorgänger nicht ein Wort dafür, Bödecker ebensowenig.

Dennoch scheint zweifellos, dass Berzelius allein, und zwar durch seine Paarungsformeln, die Erklärung der Platinbasen von der rechten Seite in Angriff genommen hat.

Es war das Grosse in Berzelius Paarungstheorie, dass er, wie ich schon früher bemerkt habe, nie versäumte, den chemisch wirksamen Theil von dem chemisch unwirksamen Paarling genau zu unterscheiden, und ferner auch fast ohne Ausnahme richtig beurtheilte, was in den gepaarten Körpern das chemisch Wirksame war. Seine Paarungsformeln konnten deshalb nach dem damaligen Standpunkte der Wissenschaft der Zusammensetzung der Verbindungen den richtigen Ausdruck geben. Sie waren aber nur rein empirische Paarungsformeln. Um sie richtig zu lesen und zu gleicher Zeit ihre Fehler zu verbessern, haben wir einfach mit Anwendung unserer neugewonnenen Principien, d. h. des Gesetzes der Sättigungscapacität, den empirischen Ausdruck in den nach unseren jetzigen Ansichten rationellen zu verwandeln. Kurz, wir müssen die Formeln so auffassen, dass wir uns Rechenschaft darüber geben können, wesshalb die Bestandtheile des gepaarten Körpers einander binden.

266. Zum Vergleich wählen wir ein bekanntes Beispiel aus der organischen Chemie, das Anilin:

Berzelius schrieb das Anilin $C^{12}H^4.NH^3$. Der Körper verhielt sich ganz wie Ammoniak, verband sich wie dieses mit HCl u. s. w. Aus der rein empirischen Formel $C^{12}H^7N$ wurde deshalb NH^3 ausgesondert. Von der wahren Natur des Restes $C^{12}H^4$ konnte man sich noch keine Vorstellung machen. Er war der rein empirisch aufgefasste Paarling.

Betrachten wir jetzt Berzelius Paarungsformel z. B. des Anilinchlorides $C^{12}H^4.NH^4,Cl$, so müssen wir sogleich einen wesentlichen Fehler darin sehen, dass der Stickstoff nicht nur, wie in dem ge-

wöhnlichen Chlorammonium, H^4 und Cl, sondern ausserdem noch den Körper $C^{12}H^4$ binden soll. Er würde also sechsatomig wirken, was wir nicht zugeben können. Es ist aber nichts leichter, als diesem Fehler zu entgehen. Wir führen ein At. H zu dem Paarling über, schreiben $C^{12}H^5.\overset{v}{N}H^3Cl$ und erklären uns nun auf die einfachste Weise nicht nur, was Berzelius auch erklärte, wesshalb das Ganze als Ammoniak wirkt, sondern auch, was Berzelius nicht erklären konnte, wesshalb $C^{12}H^5$ und NH^2 ein zusammenhängendes Ganze bilden. Für Berzelius waren die Rücksichten, die uns hierbei leiten, noch vollkommen überflüssig. In der Sättigungscapacität der Grundstoffe wusste man noch nicht die Ursache der Verbindungserscheinungen zu suchen.

Indem Berzelius dem Chloride der fraglichen Platinbase die Formel $PtNH^2\frown NH^4.Cl$ gab, war sein leitender Gedanke ganz derselbe. Wir wissen ja auch, dass Reiset's Basis zur Befestigung seiner Paarungstheorie ganz besonders beitrug. Der einzige Unterschied war, dass hier nicht von einem Ammoniak, das HCl sättigte, sondern von einem Ammonium, zu deren Sättigung schon Cl allein hinreichte, die Rede war. Wenn wir nun auch hier unsere Sättigungsregeln anwenden, so führt uns die kritische Prüfung zu ganz demselben Resultate, wie im vorigen Falle. Der chemisch wirksame Stickstoff bindet ein At. Wasserstoff zu viel. Wir werfen auch hier diese überflüssige Einheit auf den Paarling, finden aber gleich, wenn wir auch diesen Theil des Ganzen etwas genauer durchmustern, dass dieser Zuschuss gerade das war, was hier fehlte, um auch das zweite Stickstoffatom normal wirkend, d. h. fünf- statt vieratomig zu erhalten. Wir schreiben also: $Pt.NH^3\frown NH^3.Cl$.

267. Die gewöhnliche Sprache der Substitution ist hier nicht anwendbar. Ein Ammonium als solches lässt sich nicht herausfinden. Wir benutzen lieber mit Berzelius und Gerhardt den veralteten Ausdruck **Paarung**, aber müssen uns eine bestimmte Vorstellung davon machen, was wir unter Paarung verstehen wollen.

Nach unserer früher gegebenen Definition können wir ein Radical, und hier ist von Radicalen die Rede, gepaart nennen, wenn es als Grundlage zwei oder mehrere fest an einander gebundene, mehratomige Elemente enthält. Wir hätten hier Platin an Stickstoff, Stickstoff an Stickstoff, und zwar ganz nach dem gewöhnlichen Gesetze der Homologie, an einander gebunden.

An Worten liegt überhaupt nicht viel, wenn man nur die Sache recht versteht. Weil wir aber, um die Erscheinungen zu bezeichnen, wörtliche Ausdrücke nicht entbehren können, so müssen wir für den alltäglichen Gebrauch, wenn mehrere gegeben sind, einen gewissen als den besten wählen. Ich sehe nicht ein, warum man hier, wie es allerdings nur zu oft geschieht, den ältesten Ausdruck verlassen muss, weil er das Unglück hat, der älteste zu sein, wenn er doch an und für sich gar nichts anderes anzugeben hat, als was er von Anfang an angeben sollte, d. h. in diesem Falle, die mehr als gewöhnlich feste Bindung. Es hindert natürlich nichts, z. B. mit Kolbe, der uns vor Andern den rechten Sinn von dergleichen Paarungsformeln gelehrt hat, ganz wie in dem ähnlich zusammengesetzten Propylchloride: $CH^3.CH^2.CH^2.Cl$, von einer fortgehenden Substitution zu reden. (In diesem Sinne allerdings von Wasserstoff gegen Ammonium.) Wir können mit der Typentheorie condensirte und gemischte Typen aufstellen, in denen das zweiatomige Ammoniak NH^3 zwei Wasserstofftypen vertritt u. s. w. Doch haben wir schon durch Kolbe einsehen gelernt, was die Substitution bedeutet. Uebrigens hätte ich auch, insoweit es sich nur um verschiedene Ausdrucksweisen handelt, von einer anderen der früher gegebenen Metallammoniaktheorieen ausgehen können, um zu meinen vor Jahren zum eigenen Gebrauch aufgestellten Formeln zu gelangen. Sie sind ja gewissermaassen sämmtlich nichts als Variationen desselben Themas. So könnte ich z. B., natürlich mit den nöthigen sehr wesentlichen Veränderungen, Bödecker's Ammoniakammoniumformeln, in denen Schiff nichts als „Seiltänzerkunststücke" sehen will (l. c. S. 22), zum Ausgangspunkt gewählt haben, trotz der vielen Zwillingsverbindungen beim Platin und der nur als „Drillinge" auftretenden Kobaltverbindungen. So könnte ich sogar Schiff's condensirte Ammonium-ammoniumformeln für meine Zwecke benutzt haben. Der Unterschied, wenn ich es anders nöthig fände denselben hervorzuheben, ist hier wenigstens schon im Voraus ausgesprochen, indem Schiff (l. c. 9) ausdrücklich läugnet, dass die „rationellen Formeln irgend einen chemischen Vorgang erklären", während ich, wie aus dem Vorhergehenden hinreichend einleuchtet, ganz entgegengesetzt der Meinung bin, dass Formeln, welche die chemischen Vorgänge nicht erklären, in einer oder anderer Hinsicht falsch sind und deshalb auch mehr oder weniger bedeutungslos bleiben müssen. Kurz, meine Formeln sind Constitutionsformeln. Weil Berzelius Formel auch eine solche war und, so weit ich einsehen kann, die in diesem Sinne von allen am klarsten aufgefasste, habe ich sie den übrigen unbedingt vorziehen müssen.

268. Aber Berzelius Formel hat uns nicht nur als Leitstern dienen können in Bezug auf den inneren Bau des Ganzen. Sie lehrt uns auch die wahre Grösse des Moleculs.

Wir brauchen nur die gefesselten Stickstoff-, Wasserstoff- und Chloratome zu lösen, und erhalten, statt $Pt.\overset{v}{N}H^3.\overset{v}{N}H^3.Cl$, das Chlorid von Reiset's Basis:

$$\overset{II}{Pt}\begin{matrix}\overset{v}{N}H^3.\overset{v}{N}H^3.Cl\\ NH^3.NH^3.Cl\end{matrix}$$

also die gepaarte Verbindung des fünfatomigen Stickstoffs, welche dem Chlorüre $PtCl^2$ (statt $Pt\bar{Cl}$) entspricht.

Es zeigt sich hier am besten der lähmende Einfluss von Gerhardt's Halbirung der Atomgewichte der Metalle, ein Einfluss in diesem Falle ganz derselben Art, wie derjenige von Berzelius Annahme, dass die Atome der Wasserstoffgruppe nicht getrennt wirken können. Bei den Platinbasen muss man entweder mit Gerhardt seine neuen Atomgewichte $H^{1/2}$ und $Pt^{1/2}$ oder die, durch Weglassung des Doppelstriches vollständig in Dalton's Aequivalentgewichte übergegangenen Atomgewichte von Berzelius, H (statt $\bar{H}$) und Pt, anwenden. Das wahre Verhältniss zwischen dem Metalle und den daran gebundenen Elementen, der Zahl ihrer Atome nach, wird dadurch fortwährend verdeckt. Um es endlich heraus zu finden, musste man von Aussen her neue Aufschlüsse holen, während Berzelius Formeln, obgleich sie aus bekannten Gründen nicht ihre volle Thätigkeit ausüben konnten, wenigstens in sich selbst die ganze Wahrheit einschlossen. Uebrigens müssen auch andere Gründe veranlasst haben, dass eben die Metallammoniake in so sonderbarer Weise den allmählich eintretenden Neuerungen der Auffassung entgangen sind.*) Es sind augenscheinlich die überhaupt so mächtigen Bequemlichkeitsgründe, die hier gewirkt haben. Schiff, dessen oben citirte Arbeit 1864 erschien, benutzt noch die Aequivalentgewichte; Bödecker, der übrigens auch die typische Schreibweise benutzt, ebenso. Man scheint sich gefürchtet zu haben vor Metallbasen mit 10 und 12 Atomen Ammoniak.

Cleve hat in einer sehr verdienstvollen Arbeit: „Om ammoniakaliska Platinaföreningar" (Upsala 1866) verschiedene Salze, besonders der Gros'schen Base untersucht, und ihrer sehr wechselnden Zusammensetzung wegen sich zu der Annahme genöthigt gefunden, dass Berzelius Formeln (natürlich nach Aequivalenten geschrieben) verdoppelt werden müssen. Er schreibt das Chlorid der fraglichen Base: $Pt^2,2NH^3\frown 2NH^4Cl$ und geht also denselben Weg, wie früher Kolbe, als er Berzelius CO^2 in C^2O^4, Berzelius SO^3 in S^2O^6 verändern musste. Ein neuer Beweis für die schliesslich unwiderstehliche Macht der Thatsachen. Die Fehler einer übrigens richtigen Theorie müssen

*) Bekanntlich sind neuerdings auch auf diese Körper die alten (sogenannten „neuen") Atomgewichte in Anwendung gebracht worden. Ich berücksichtige einige dieser Ansichten im Folgenden und lasse meine ursprüngliche Auseinandersetzung des Gegenstandes hier unverändert, um nicht durch den Vergleich mit anderen analogen Auffassungsweisen die ganze Form der Darstellung verändern zu müssen.

sich allmählich von selbst ausbessern. Dass aber in diesem Falle der eingeschlagene Weg nur halb zum Ziele führte, brauche ich kaum noch einmal hervorzuheben. Als Kolbe den Kohlenstoffverbindungen, oder Cleve den Platinverbindungen ihren den Thatsachen entsprechenden chemischen Wirkungswerth ertheilen wollten, gab es keinen anderen Ausweg, als das Ganze zu verdoppeln. Aber wie Jener den doppelten Kohlenstoff als Zugabe erhielt, so Dieser das doppelte Platin. Man hat das Ganze herumgedreht, so dass der Fehler nur an der Rückseite hervortritt. Statt der gefesselten Atome der Wasserstoffgruppe hat man die Atome der Sauerstoffgruppe unerbittlich zusammengelenkt. Der richtige Ausweg hätte allerdings näher gelegen, wenn Berzelius wahre Formeln weniger in Vergessenheit gerathen wären. Dass übrigens Chemiker, die unmittelbar aus Berzelius Schule hervorgegangen sind, „die lockenden Lehren“ von der Sättigungscapacität der Elemente nicht erkennen wollen, weil es noch einige Salze giebt, die man atomistisch nicht genügend erklärt hat (Cleve l. c. S. 115), begreife ich nicht.

269. Wir kennen bis jetzt vier wirklich selbständige Platinbasen und wählen als Beispiele wieder die Chloride:

Ammoniak und Platinchlorür bilden Reiset's erste Base oder Gerhardt's Diplatosamin, richtiger Platodiamin:

$$\overset{II}{Pt}\begin{matrix}NH^3.NH^3.Cl\\NH^3.NH^3.Cl\end{matrix}.$$

Sie giebt beim Einleiten von Chlor die Basis von Gros oder Gerhardt's Diplatinamin, richtiger Platindiamin:

$$\overset{IV}{Pt}\begin{matrix}Cl\\NH^3.NH^3.Cl\\NH^3.NH^3.Cl\\Cl\end{matrix}.$$

Die erste Base von Reiset giebt beim Erhitzen unter Verlust von Ammoniak Reiset's zweite Base oder Gerhardt's Platosamin:

$$\overset{II}{Pt}\begin{matrix}NH^3.Cl\\NH^3.Cl\end{matrix}.$$

Diese bildet beim Einleiten von Chlor Gerhardt's erste Base oder Platinamin:

$$\overset{IV}{Pt}\begin{matrix}Cl\\NH^3.Cl\\NH^3.Cl\\Cl\end{matrix}.$$

In Bezug auf die Benennungen habe ich die von Gerhardt vorgeschlagenen besonders angeführt. Sie sind kurz und geben, der abweichenden Auffassung ungeachtet, sehr deutlich die wesentlichen Unterschiede zu erkennen, nämlich die relative Zahl der Stickstoffatome und die verschiedene Sättigungscapacität des Metalls. Nur habe ich den Zahlwörtern einen angemesseneren Platz geben wollen. Abgesehen von den Hauptfehlern, die seiner Theorie als solcher angehörten, hat kaum ein anderer Chemiker so

glücklich wie Gerhardt die verwickelten Verhältnisse der Platinbasen beurtheilt. Berzelius kannte die Mehrzahl der Metallammoniake noch nicht.

270. Das Platin bindet bekanntlich die Haloide mit eigenthümlicher Stärke, fast so wie Kohlenstoff, zu welchem Elemente das Platin den Uebergang bildet. Es sind also in den obigen Verbindungen diejenigen Chloratome, welche dem Platinchloride selbst angehören, weit fester gebunden, als die beiden übrigen; ausserdem bewirkt vielleicht auch die Paarung des Metalls mit dem Stickstoffcomplex ein erhöhtes Verbindungsvermögen. Wir erinnern uns der besonderen Festigkeit, mit welcher der mit Kohlenstoff gepaarte sechsatomige Schwefel in dem Phenylschwefelsäurechloride $C^6H^5.SO^2.Cl$ das in der Chlorschwefelsäure selbst: $Cl.SO^2.Cl$ äusserst lose gebundene Chlor festhält. Es ist also Ursache genug, dieses fester gebundene Chlor zum Radical zu führen und ganz wie bei den Chloressigsäuren von chlorhaltigen Radicalen zu sprechen.

Wir können also neben den zwei an und für sich selbständigen vieratomigen Platinaminen zweiatomige Chloramine, Bromamine, Chlorbromamine und, wenn das Haloid gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, Oxyamine unterscheiden (Kolbe).

271. Die schon lange bekannten Verbindungen übergehend, beschränke ich mich auf die Mittheilung einiger von Cleve angegebenen Reactionen. — Dabei bezeichne ich der Kürze wegen NH^3 mit a.

Wenn das Sulfat oder Nitrat des Platodiamins mit Salpetersäure behandelt, oder wenn Untersalpetersäure in die Lösung eingeleitet wird, so fällt ein schön blaues, schweres Krystallpulver nieder, welches salpetrigsalpetersaures Diplatinamin ist: $Pt^2.4NH^3.O^4.2NO^5.2NO^3$ (l. c. 62). Die Reaction wäre:

$$\overset{II}{Pt}\begin{matrix}a.a.O\\a.a.O\end{matrix}SO^2 \begin{matrix}+2(H.O.NO^2)\\+NO.O.NO^2\end{matrix} = \overset{IV}{Pt}\begin{matrix}O.NO^2\\a.a.O.NO\\a.a.O.NO\\O.NO^2\end{matrix} + \begin{matrix}H.O\\H.O\end{matrix}SO^2.$$

Dieses Salz zerfällt beim Einwirken von Wasser in Stickstoffoxyd und trisalpetersaures Platinamin (s. g. basisches Salz): $Pt^2.4NH^3.O^4.HO.3NO^5$ (S. 66):

$$2\overset{IV}{Pt}\begin{matrix}O.NO^2\\a.a.O.NO\\a.a.O.NO\\O.NO^2\end{matrix} + H.O.H = 2.\overset{IV}{Pt}\begin{matrix}O.NO^2\\a.a.O.NO^2\\a.a.O.H\\O.NO^2\end{matrix} + NO.$$

Das trisalpetersaure Platinamin bildet mit Salzsäure ein **bisalpetersaures Diaminbichlorid**: $Pt^2.4NH^3.Cl^2.O^2.2NO^5 + 2HO$:

$$\overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}O.NO^2\\a.a.O.NO^2\\a.a.O.H\\O.NO^2\end{array} + 2HCl = \overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}O.NO^2\\a.a.Cl + H.O.NO^2\\a.a.Cl + H.O.H\\O.NO^2\end{array}$$

Das Salz wird nicht durch Chlorammonium, aber leicht und vollständig von Silbersalzen zersetzt.

Die Salpetersäure ist also mit besonderer Stärke gebunden. Wie Cleve richtig bemerkt, könnte also diese Salpetersäure zum Radicale geführt werden (S. 84). Sie muss doch wenigstens der stärkeren Schwefelsäure weichen, die beim Zusammenreiben im concentrirten Zustande das normal viersäurige Salz giebt (S. 60).

Das s. g. **Gros'sche Salz** oder das **salpetersaure Chlordiamin** giebt mit Chlorammonium eine Fällung von dem entsprechenden Chloride, mit Silbersalzen in der Kälte keine Fällung, beim Kochen unter Abscheidung der Hälfte des Chlors (es ist „wahrscheinlich“, dass endlich die ganze Menge abgeschieden werden kann) das disalpetersaure Monochlordiamin: $Pt^2.4NH^3.Cl.O^3.2NO^5.HO$ (S. 80):

$$\overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}Cl\\a.a.O.NO^2 + Ag.O.NO^2\\a.a.O.NO^2 + H.O.H\\Cl\end{array} = \overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}Cl\\a.a.O.NO^2 + AgCl\\a.a.O.NO^2 + H.O.NO^2.\\O.H\end{array}$$

Wird das Gros'sche Salz mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natron einige Zeit gekocht, so wird nur das eine Chloratom entzogen und **kohlensaures Monochlordiamin** gebildet: $Pt^2.4NH^3.Cl.O^3.2CO^2 + 3HO$ (S. 104):

$$\overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}Cl\\a.a.O.NO^2\\a.a.O.NO^2\\Cl\end{array} + 2\left(\begin{array}{l}Na.O\\Na.O\end{array}CO\right) = \overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}Cl\\a.a.O\\a.a.O\\O.H\end{array}CO + \begin{array}{l}NaO\\H.O\end{array}CO\begin{array}{l}+ 2(Na.O.NO^2)\\+ NaCl\end{array}$$

Das Salz enthielte ausserdem nur 1 At. Krystallwasser.

Wird das Gros'sche Sulfat oder besser das Sulfat des entsprechenden Bromdiamins mit schwefelsaurem Silberoxyd gekocht, so entsteht ein **dreisäuriges Diamin**: $Pt^2.4NH^3.O^4.HO.3SO^3 + 3HO$ (S. 68):

$$2.\overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}Br\\a.a.O\\a.a.O\\Br\end{array}SO^2\begin{array}{l}+2\left(\begin{array}{l}Ag.O\\Ag.O\end{array}SO^2\right)\\+2(H.O.H)\end{array} = \begin{array}{l}\overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}O\\a.a.O\end{array}\Big\}SO^2\\\quad\begin{array}{l}a.a.O\\O.H\\O.H\\a.a.O\end{array}\Big\}SO^2\\\overset{IV}{Pt}\begin{array}{l}a.a.O\\O\end{array}\Big\}SO^2\end{array}\begin{array}{l}+ 4AgBr\\\\+\begin{array}{l}H.O\\H.O\end{array}SO^2\end{array}$$

Bei einer gewissermaassen achtatomig wirkenden Base lässt sich eine ziemlich verwickelte Formel nicht vermeiden.*)

Chlorbarium fällt aus diesem Salze nur 1/3 der Schwefelsäure, auch bei kochender Lösung. Zwei $O^2.SO^2$, die an Stelle von zwei Bromatomen des Gros'schen Salzes eingetreten sind, könnten also hier zum Radicale geführt werden.

Die Reaction würde wahrscheinlich geben:

$$\text{Obiges Salz} + BaCl^2 = 2.\overset{IV}{Pt}\begin{matrix} O \\ a.a.O \\ a.a.Cl \\ O.H \end{matrix}\!\!\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\} SO^2 + Ba.O^2.SO^2 .$$

Es wäre also hier das Salz einer einsäurig wirkenden Base entstanden, dessen O.H und $O^2.SO^2$ dem Radicale zugerechnet werden könnten.

Mit Salzsäure würde ein Chlorsulfodiaminchlorid entstehen:

$$\overset{IV}{Pt}.\begin{matrix} O \\ a.a.O \\ a.a.Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\} SO^2$$

aus dem Chlorbarium wahrscheinlich keine Schwefelsäure, Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur nur die Hälfte des Chlorgehaltes abscheiden würde.

Die doppelten Zersetzungen, obgleich verschieden leicht eintretend, erfolgen überhaupt bei diesen Verbindungen ausnehmend glatt, d. h. die Platinbasen sind ungemein beständig. Störungen wegen der gleichzeitigen Entstehung von wirklichen Zersetzungsproducten kommen selten vor.

272. Weitere Beispiele für unseren Zweck liefern die durch ihren Ammoniakreichthum ganz besonders ausgezeichneten Kobaltbasen und werde ich daher auch diese verwickelten Verbindungen in Betracht ziehen.

Um uns über die Constitution dieser eigenthümlichen Körper eine einigermaassen klare Vorstellung zu machen, reicht es nicht hin, auf die besser bekannten, höheren Ammoniakverbindungen

*) Cleve findet es bedenklich, ein „basisches Ammoniumoxydsalz" anzunehmen. Aber es ist nicht das gewöhnliche Ammonium, mit dem wir hier zu thun haben. Von diesem ist kaum das freie Hydrat bekannt. Das Tetraäthylammoniumhydrat ist nichts desto weniger sehr beständig. Der halbessigsaure Aethylenäther $H.O.C^2H^4.O.Ac$ wäre ein basisches Salz derselben Art, die natürlich nur bei zwei- oder mehratomigen Basen vorkommen kann.

unsere allgemeine Auffassungsweise anzuwenden. Es wäre allerdings nichts leichter als hübsch aussehende Formeln zu construiren, aber Formeln die in der Erfahrung keine Stütze finden würden. Wir müssen die Entstehung der Substanzen genau verfolgen und von den niederen Verbindungsstufen Schritt für Schritt zu den höheren aufzusteigen suchen.

Die verhältnissmässig beständigen Roseo- und Luteoverbindungen sind wiederholt untersucht worden. Ueber die leicht zersetzbaren niederen Verbindungsformen liegen, ausser den Versuchen von Schiff (Ann. CXXIII, 1), so viel ich weiss, nur die ursprünglichen Untersuchungen von Fremy (1852; Ann. LXXXIII, 227) vor. Aber die rein thatsächlichen Ergebnisse dieser musterhaften Arbeit haben sich fast überall, wo sie von Neuem geprüft worden sind, vollständig bewährt. Wir können deshalb ohne Bedenken im einen, wie im anderen Falle den Fremy'schen Angaben die experimentelle Entscheidung überlassen.

Als im Voraus bekannt müssen wir bemerken, dass das Kobalt in gewöhnlichen Fällen als entschieden positives, zweiatomiges Metall wirkt. Das sechsatomig wirkende, combinirte $\overset{VI}{R}$, das beim Eisen und noch mehr beim Aluminium so bestimmt vorwaltet, spielt hier eine sehr untergeordnete Rolle. Sogar das Oxyd CoO^3 wurde erst spät entdeckt, und, wegen seines Unvermögens wahre Salze zu bilden, anfangs als Superoxyd bezeichnet. Die Gegenwart von Ammoniak ruft aber diese Modification des Metalles besonders leicht hervor. Ausserdem müssen wir uns erinnern, dass wir hier mit einem Metalle zu thun haben, welches zum Sauerstoff nicht weniger Verwandtschaft hat, als zum Chlor. Beim Platin war das Verhältniss ein ganz anderes.

Wir wählen hier zu Beispielen am zweckmässigsten die Sauerstoffsalze, bezeichnen aber der Kürze wegen das Säureradical, z. B. NO^2, mit x, NH^3 wie vorher mit a.

273. Die Kobaltsalze geben mit Ammoniak bei Abschluss der Luft Salze des s. g. Ammoniakkobalts, z. B. $CoO.NO^5.3NH^3.2aq$ (S. 239).

Es wäre rationell geschrieben:

$$\overset{|}{Co}\begin{matrix}a.a.a.O.x\\a.a.a.O.x\end{matrix} + 2aq.$$

Es ist also hier ein Triamin entstanden. Nach der Terminologie der Platinverbindungen würde es heissen: salpetersaures Kobaltotriamin.

Dieses Salz nimmt sehr leicht Sauerstoff auf und geht unter Verlust von Ammoniak in s. g. Oxykobaltiaksalz über: $Co^2O^4.2NO^5.5NH^3 + 2aq.$

Wie das Diplatosamin bei Einwirkung von Chlor in Chlorplatindiamin übergeht, so entsteht aus der Kobaltosoverbindung durch Addition von Sauerstoff eine Kobaltinverbindung des vieratomigen Kobalts. Nur wird hier ein Ammoniakatom, das augenscheinlich loser gebunden ist, abgeschieden.

Es entsteht bei Aufnahme von 1 At. Sauerstoff*):

$$\overset{IV}{Co}O \begin{array}{l} .a.a.O.x \\ .a.a.a.O.x \end{array}.$$

Man könnte auch Anlass finden zu der Annahme, der zweiatomige Sauerstoff binde zwei Molecule zusammen, nach der Formel:

$$\begin{array}{c} O \\ \begin{array}{rcl} x.O.a.a. & \overset{IV}{Co}.\overset{IV}{Co} & a.a.O.x \\ x.O.a.a.a. & & a.a.a.O.x. \end{array} \\ O \end{array}$$

Obgleich sich die Reactionen dadurch etwas leichter erklären, gebe ich doch dem einfachsten Ausdrucke den Vorzug.

Bei Einwirkung von erhitzter concentrirter Schwefelsäure (bekanntlich benutzte Fremy diese Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs) muss sich die Zweiatomigkeit des Metalls unbedingt geltend machen. Das auf dem losen Grunde der Vieratomigkeit aufgeführte Gebäude wird niedergerissen und die ganze Sauerstoffmenge wiederum in Freiheit gesetzt:

$$2 \text{ At. obiges Salz} + 7(H^2.O^2.SO^2) = 2(\overset{II}{Co}.O^2.SO^2) + 5(Am^2.O^2.SO^2) + 4(H.O.x) + O^2.$$

„Durch wässriges Kali wird Sauerstoff und bei der geringsten Erwärmung auch Ammoniak entwickelt unter Ausscheidung von Kobaltoxyd Co^2O^3" (l. c. S. 243):

$$4 \text{ At. ob. Salz} + 8(K.O.H) = 8(K.O.x) + 20NH^3 + O^2 + 2(\overset{VI}{Co}O.O^4.H^4).$$

*) Will man das im Salze enthaltene Wasser nicht mit Fremy als Krystallwasser, sondern als basisches Wasser ansehen, so wird die Formel:

$$\overset{IV}{Co} \begin{array}{l} O.H \\ a.a.O.x \\ a.a.a.O.x \\ O.H \end{array}$$

Die Verbindung entspräche also etwa dem Bariumsuperoxydhydrate, wie nach der obigen Formel dem wasserfreien Superoxyde. Nur ist die Anbindung des Ammoniaks hier nöthig zur Erhebung der Sättigungscapacität oder zur gesteigerten Sauerstoffaufnahme.

Die halbe Sauerstoffmenge wird also frei. Die Kobaltatome bleiben fortwährend vieratomig, aber bilden, indem sich zwei und zwei gegenseitig binden, ein neues Ganze, mit dem das zweite Sauerstoffatom ein vieratomig wirkendes Radical giebt. Die Zusammensetzung des Hydrates ist also die von Hess angegebene.

„Durch reines Wasser wird das Salz zersetzt unter lebhaftem Aufbrausen und Entwicklung von Sauerstoffgas, während ein grüner Niederschlag von basischem Salz gefällt wird. Beim Erhitzen auf 200° detonirt dieses basische Salz und lässt einen schwarzen Rückstand von Kobaltoxyd Co^3O^4" (l. c. S. 241, 242):

$$6 \text{ At. des Salzes} + 10(H.O.H) = 10(Am.O.x) + 5NH^3 + 2O^2 + 2\left(\overset{II}{Co}\begin{matrix} O.x \\ O.\overset{VI}{Co}.O^5.H^5 \end{matrix}\right).$$

Es werden also zunächst $^2/_3$ der Sauerstoffmenge frei. Beim Erhitzen liefert dann das noch säure- und wasserhaltende Doppeloxyd neben $H.O.x + 2H^2O$ das wasserfreie Oxydoxydul: $\overset{II}{Co}.O^2.\overset{VI}{Co}O^2$.

274. Werden diese durch Zersetzung entstandenen Oxydhydrate (das letztere bei Zutritt von Sauerstoff) der fortgesetzten Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt, so wird wiederum Stickstoff gebunden unter Entstehung der wenig charakteristischen, nicht krystallisirbaren s. g. Fuscokobaltiaksalze: z. B. $Co^2O^3.2NO^5.4NH^3 + 3aq$ (l. c. S. 297).

Das 6-atomige Co ist hier schon im Voraus gegeben. Aber an 1 At. Sauerstoff gebunden, muss es als 4-atomiges Radical wirken. Es entstehen Oxydikobaltindiaminsalze oder Oxydikobaltinmonotriaminsalze*):

$$\overset{VI}{Co}O.\begin{matrix} a.a.O.x \\ a.a.O.x \\ a.a.O.x \\ a.a.O.x \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \overset{VI}{Co}O.\begin{matrix} a.O.x \\ a.a.a.O.x \\ a.a.a.O.x \\ a.O.x \end{matrix}$$

Wie aus diesen Salzen beim Kochen mit Säuren bei Gegenwart von Ammoniak (Salzsäure oder Chlorammonium) Roseosalz entsteht, hat schon Fremy selbst hinreichend erklärt (l. c. S. 299). Es ist, ausser der Aufnahme von Ammoniak, die ganz gewöhnliche Reaction,

*) Oder mit Annahme von basischem Wasser:

$$\overset{VI}{Co}\begin{matrix} O.H \\ a.a.O.x \\ a.a.O.x \\ a.a.O.x \\ a.a.O.x \\ O.H \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \overset{VI}{Co}\begin{matrix} O.H \\ a.O.x \\ a.a.a.O.x \\ a.a.a.O.x \\ a.O.x \\ O.H \end{matrix}$$

welche eintritt, wenn wir Oxyde in Säuren lösen. Das vollständig gebundene Sauerstoffatom wird gegen 2 solche, die amphogen wirken, oder gegen 2 Cl u. s. w. ausgetauscht.

Werden die braunen Lösungen der Oxykobaltiaksalze mit Wasser vorsichtig verdünnt, so setzen sich allmählich Krystalle von Luteosalz ab (l. c. S. 289). Natürlich müssen Ammoniumsalze zugegen sein, entweder besonders zugesetzt oder durch die vom Wasser eingeleitete Zersetzung entstanden:

$$\begin{array}{l} \overset{IV}{Co}O \begin{array}{l} a.a.O.x \\ a.a.a.O.x \end{array} \\ \\ \overset{IV}{Co}O \begin{array}{l} a.a.a.O.x \\ a.a.O.x \end{array} \end{array} + 2(aH.O.x) = \overset{VI}{Co} \begin{array}{l} a.O.x \\ a.a.O.x \\ a.a.a.O.x \\ a.a.a.O.x \\ a.a.O.x \\ a.O.x \end{array} + H.O.H + O$$

Nur die Hälfte Sauerstoff wird also freigemacht. (Um O^2 zu erhalten, kann man die Formel verdoppeln.) Die beiden, jedes an zwei Kobaltatome gebundenen Sauerstoffatome müssen den zutretenden Stickstoffatomen den Platz räumen, während das eine mit H^2 Wasser bildet, das andere als freier Sauerstoff auftritt.

Bei Siedhitze kann nicht das dritte a angebunden werden. Es entstehen also Roseosalze, die sich aus demselben Grunde beim Kochen der Luteosalzlösungen mit Säure oder Ammoniumsalz bilden müssen. Werden umgekehrt die Roseosalze mit Ammoniak gekocht, so entstehen wiederum Luteosalze.

Die rationellen Namen dieser letztgenannten Salze wären: Dikobaltinditriamin (Roseo-) und Dikobaltinmonoditriamin (Luteokobaltiak).

274. Schreiben wir nun die Chloride der verschiedenen Kobaltbasen in derselben Weise, wie oben die der Platinbasen, so erhalten wir:

Ammoniak-kobalt.	Oxy-kobaltiak.	Fusco-kobaltiak.	Roseo-kobaltiak.	Luteo-kobaltiak.
$\overset{II}{Co}\begin{array}{l} a.a.a.Cl \\ a.a.a.Cl \end{array}$	$\overset{IV}{Co}O\begin{array}{l} a.a.Cl \\ a.a.a.Cl \end{array}$	$\overset{VI}{Co}O\begin{array}{l} a.a.Cl \\ a.a.Cl \\ a.a.Cl \\ a.a.Cl \end{array}$	$\overset{VI}{Co}\begin{array}{l} Cl \\ a.a.Cl \\ a.a.a.Cl \\ a.a.a.Cl \\ a.a.Cl \\ Cl \end{array}$	$\overset{VI}{Co}\begin{array}{l} a.Cl \\ a.a.Cl \\ a.a.a.Cl \\ a.a.a.Cl \\ a.a.Cl \\ a.Cl \end{array}$

Die Purpureo- und Xanthosalze wären, wie Schiff richtig bemerkt, nur Variationen des Roseosalzes, indem das Metall, das am

schwächsten positiv wirkt, auch die schwachen Säureradicale H und $\overset{III}{NO}$ bindet:

Purpureo-:	Xantho-:
O.H	O.NO
$\overset{VI}{Co}$ a.a.O, a.a.a.O $\}C^2O^2$; a.a.a.O, a.a.O $\}C^2O^2$ *)	$\overset{VI}{Co}$ a.a.Cl, a.a.a.Cl, a.a.a.Cl, a.a.Cl
O.H	O.NO

Wir können hier O.H und O.NO zum Radicale führen. Dass das Kobalt mit besonderer Stärke O.NO bindet, zeigt uns das bekannte, wegen seiner Beständigkeit auffallende gelbe Kalidoppelsalz.

Natürlich hindert uns nichts für den gewöhnlichen Gebrauch die Schreibweise von Claus zu benutzen, also z. B. das Roseosalz: $10NH^3.CoCl^6$, das Luteosalz: $12NH^3.CoCl^6$, das Oxysalz: $5NH^3.CoO.Cl^2$ u. s. w. zu schreiben. Aber wir müssen uns doch dabei vor der Vorstellung genau hüten, als wären die Chloratome am Metall gebunden, und das Ammoniak nichts als ein zufälliger Appendix. Bei all diesen Metallammoniaken entscheidet die Sättigungscapacität des Metalls ohne Ausnahme über die Sättigungscapacität des ganzen Complexes. Allein das Metall selbst wirkt entweder gar nicht oder nur zum Theil als Binder der Säuren. Auch möchte es zweckmässig sein, statt der oben vorgeschlagenen rationellen Namen solche zu wählen, welche über die nähere Lagerung der Stickstoffatome nichts aussagen, also z. B. für

Oxykobaltiak	Oxykobaltinpentamin
Fuscokobaltiak	Oxydikobaltinoctamin
Roseokobaltiak	Dikobaltindekamin
Luteokobaltiak	Dikobaltindodekamin.

275. Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich, um meine Auffassung auch experimental zu prüfen, einen vorläufigen Versuch gemacht habe, die der Gros'schen Platinbase entsprechenden Kobaltbasen darzustellen, oder, mit anderen Worten, zur Erhebung der Sättigungscapacität des Elementes, die Haloide statt des Sauerstoffs zu benutzen.

---

*) Neben dem entsprechenden oxalschwefelsauren das einzige mit Sicherheit bekannte viersäurige Salz. Das s. g. Purpureochlorid unterscheidet sich nur durch das Fehlen von Krystallwasser von dem Roseosalze. Die sauren schwefelsauren und oxalsauren Salze können ebensowohl 6- als 4-säurig sein (Vgl. Gibbs und Genth, Ann. CIV, 170).

Es lassen sich von vornherein zwei Fälle denken. Entweder wird, was besonders interessant wäre, das einfach wirkende vieratomige Kobalt zur Thätigkeit erregt, die Reaction verliefe dann nach der Formel:

$$\overset{II}{Co}\begin{matrix}a.a.a.Cl\\a.a.a.Cl\end{matrix} + Cl^2 = \overset{IV}{Co}\begin{matrix}Cl\\a.a.a.Cl\\a.a.a.Cl\\Cl\end{matrix}$$

vielleicht unter Verlust von Ammoniak. Kann dagegen sich die Vieratomigkeit nur auf die in dieser Metallgruppe gewöhnliche Weise geltend machen, indem sich zwei Atome zu einem gemeinschaftlich wirkenden Complex verbinden, so würde folgende Reaction eintreten:

$$\begin{matrix}\overset{II}{Co}\begin{matrix}a.a.a.Cl\\a.a.a.Cl\end{matrix}\\ \\ \overset{II}{Co}\begin{matrix}a.a.a.Cl\\a.a.a.Cl\end{matrix}\end{matrix} + Cl^2 = \overset{VI}{Co}\begin{matrix}a.Cl\\a.a.Cl\\a.a.a.Cl\\a.a.a.Cl\\a.a.Cl\\a.Cl\end{matrix}$$

Kräftigere Einwirkung unter Wegnahme von Ammoniak und unmittelbarer Anlagerung von Cl könnte zur Entstehung des entsprechenden Roseosalzes führen.

Es scheint, dass die zuletzt angeführten Reactionen nicht vermieden werden können. Sogar bei Gegenwart von Ammoniak wirken die Haloide hier, wie sonst in ähnlichen Fällen, kräftiger als der Sauerstoff zum Hervorrufen der am entschiedensten positiven Metallmodification. Die Steigerung kann nicht über die zweite Stufe $\overset{VI}{Co}$ hinaus bis zu $\overset{IV}{Co}$ gehen.

So bilden Jod und schwefelsaures Kobalt äusserst leicht das beinahe unlösliche gelbe Luteosalz und das in Ammoniak leicht lösliche schön kirschrothe Roseosalz:

$$Co\begin{matrix}a.J\\ \left.\begin{matrix}a.a.O\\a.a.a.O\end{matrix}\right\}SO^2\\ \left.\begin{matrix}a.a.a.O\\a.a.O\end{matrix}\right\}SO^2\\ a.J\end{matrix} \quad \text{und} \quad Co\begin{matrix}J\\ \left.\begin{matrix}a.a.O\\a.a.a.O\end{matrix}\right\}SO^2\\ \left.\begin{matrix}a.a.a.O\\a.a.O\end{matrix}\right\}SO^2\\ J\end{matrix}$$

Bei Anwendung von Chlor und Brom gelingt das vollständige Ueberführen in $\overset{V}{Co}$ viel schwieriger. Ammoniak wird zum Theil zersetzt und normale Ammoniumdoppelsalze des zweiatomigen Metalles werden, besonders neben Roseosalzen, gebildet. Das schwächer negative Jod ist also, wie es schon im Voraus zu erwarten war, das zweckmässigste Mittel, um in dieser Weise, wenn nicht eine neue Reihe von Ammoniakverbindungen des vieratomigen Kobalts, so doch verschiedene gemischte Salze der früher bekannten sechssäurigen Basen bequem darzustellen. Uebrigens ist der Salzbilder hier viel loser gebunden als in den entsprechenden Platinsalzen und lässt sich nach gewöhnlichen Methoden leicht entfernen.

Es lag die Veranlassung nahe, den Versuch dieses Erhebens der Sättigungscapacität auch auf andere Metalle, die entschiedene Verwandtschaft zum Ammoniakstickstoff zeigen, auszudehnen. Man konnte vielleicht auf diesem Wege z. B. Cu, Ni, Zn u. s. w. zur Vieratomigkeit anregen. Chlor

und Brom wirken einfach zersetzend, indem die Bindung des Ammoniaks an Metall aufgehoben und mehr oder minder beständiges Ammoniumdoppelsalz gebildet wird. (Das Nickelsalz z. B. widersteht hartnäckig der weiteren Einwirkung des Chlors, während beim Kupfer sehr leicht Oxydhydrat und Chlorstickstoff entstehen.) Mit Jod bilden sich dagegen auch hier ohne Schwierigkeit additive Verbindungen, z. B. das in schwarzvioletten, glänzenden Nadeln krystallisirende Kupfersalz $Cu.a^4.J^4$. Ich glaubte anfangs, es wäre wirklich das gesuchte $\overset{IV}{Cu}\begin{matrix} J \\ a.a.J \\ a.a.J \\ J \end{matrix}$, dem Gros'schen Platinsalze entsprechend. Es sind aber, wie bei genauerer Untersuchung kaum zweifelhaft blieb, hier andere Verwandtschaftskräfte ins Spiel getreten. Das genannte Kupfersalz, das in nahezu schwarzen, langen Prismen krystallisirende Nickelsalz, das in breiten, violetten Tafeln auftretende Zinksalz, das braune Cadmiumsalz gehören ohne Zweifel derselben Reihe von übersättigten Verbindungen an, wie die Weltzien'schen Superjodide der organischen Basen, wie das überjodirte Jodkalium und Jodammonium, überhaupt dieser eigenthümlichen Klasse von Verbindungen, in denen die Gegenwart eines besonders kräftig positiven Gliedes die gesteigerte Aufnahme des schwach negativen Jods ermöglicht. Das Jod wäre also im fraglichen Falle eher dem Stickstoff als dem Kupfer selbst angelagert, wenn wir nicht lieber, wie früher bemerkt, bis auf Weiteres von jedem Versuche absehen, diese sonderbaren Verbindungen atomistisch zu erörtern. Uebrigens entstehen auch beim Kobalt sehr leicht derartige Verbindungen. Sobald die Menge des Jods das Verhältniss von 1 At. zu 1 At. Kobalt überschreitet, setzen sich aus der rothen Lösung allmählich derbe schwarze Prismen ab. Diese übersättigten Jodide sind, da sie mit der gleichzeitig entstehenden normalen Verbindung zusammen niederfallen, schwierig für sich zu erhalten.

276. Zunächst mögen hier einige Bemerkungen gelegentlich der von Schiff gegebenen Erklärung der Kobaltbasen eingeschaltet werden.

Nachdem Schiff in vorläufigen Mittheilungen seine Ansichten über die Metallammoniakbasen dargelegt hatte, nahm Weltzien (Ann. CXXI, 53) in Bezug auf den Gedanken, Co^2 als dreiatomiges Radical in die Formeln einzuführen, die Priorität für sich in Anspruch. In der citirten Arbeit (S. 30) hebt Schiff dann ausdrücklich hervor, dass er „wie dieses zuerst von Weltzien geschehen, $Co = Co^2 = 59$ als untheilbares dreiatomiges Radical annimmt.“

Ich bin kein Freund von Prioritätstreiten, auch weit entfernt, hier wie in irgend einem anderen Falle den Chemikern, die in ihre Formeln einen wirklichen Gedanken eingelegt haben, die dafür gebührende Ehre streitig zu machen. Aber dieser besondere Fall scheint mir aus ganz anderen Gründen bemerkenswerth. Die Schlussfolgerung liegt nämlich nicht fern, und zwar ist der hier zufällig benutzte Vorgang gewiss nicht der einzige in seiner Art, dass mehrere der jüngeren Vertreter der s. g. neuen Chemie schon so weit hervorgedrungen sind, dass sie es gar nicht mehr zu beachten

brauchen, dass Berzelius jemals existirt hat. Man ist schon fertig mit den „alten Hypothesen" und kann das Hypothesenmachen selbst von Neuem anfangen. Ein so veraltetes Buch, wie das Lehrbuch von Berzelius zu studiren, wäre ja verlorene Mühe.

Ich fühle ebensowenig wie Schiff (l. c. S. 25) die geringste Neigung, „ein starres Festhalten am Alten in Schutz zu nehmen." Aber ich bin doch der festen Ueberzeugung, dass man vergebens das Neue zu begreifen sucht, wenn man nicht das Alte recht versteht.

Auf jeder Seite in Berzelius Lehrbuche und Jahresberichten, wo es sich um das Eisenoxyd oder ähnlich zusammengesetzte Oxyde handelt, begegnen wir der Formel RO^3 statt R^2O^3. Wo Berzelius die Atomgewichte von Metallen, die dergleichen Oxyde geben können, anführt, wird immer besonders gesagt, wie viel das „Doppelatom" wiegt. In der Einleitung heisst es da, wo „das besondere Zeichen für Doppelatome" erläutert wird, ausdrücklich, dass wenn man „in allen solchen Fällen, wo 2 At. des Radicals sich mit 1, 3 oder 5 At. Sauerstoff verbinden, die Anfangsbuchstaben verdoppeln wollte, dieses auf eine solche Weise geschehen müsste, dass sie zusammenhängend bleiben und nicht zwei sondern ein Zeichen ausmachen." Aber diese factischen Beweise, die leicht vermehrt werden könnten, sind vollkommen überflüssig. Es hiesse Berzelius streng consequenten Ideengang gänzlich verkennen, ja es hiesse eine jede atomistische Auffassung von vornherein vergeblich erklären, wenn man annehmen wollte, dass in den Verbindungen R^2O^3, R^2Cl^3 u. s. w. eines Elementes, das an und für sich oder als einzelnes Atom dem Sauerstoffe O äquivalirt, die beiden R nicht ein zusammenhängendes Ganzes bilden. Man würde ja sonst zugeben, dass jedes Atom R $1\frac{1}{2}$ At. O, d. h. Bruchtheile von Atomen bindet, eine Annahme, welche wenigstens Berzelius fremd bleiben musste.

Es ist doch freilich ein grosser Unterschied zwischen Berzelius Co (= 118) und dem von Schiff und seinen Vorgängern künstlich construirten.

Die als selbständiges Ganze wirkenden Radicale R, wie Cu, Fe, Co von Berzelius müssen wir freilich noch jetzt gelten lassen, aber wir betrachten sie nicht mehr als blosse Ergebnisse der Erfahrung. Wir müssen auch hier die Frage zu beantworten suchen, wesshalb die beiden mehratomig wirkenden Atome an einander haften bleiben. Es liegt uns also hier ein Fall vor von ganz derselben Art, wie der so eben bezüglich des Anilins und der Platinbasen berührte. Wie N und C im Anilin, Pt und N, N und N in Reiset's Basis, so müssen auch Cu und Cu im Kupferoxydul, Co und Co in Kobaltoxyd chemisch einander binden und zwar wahrscheinlich in der möglichst einfachen Art, die wir aus guten Gründen als die überhaupt normale bezeichnet haben. Aus der bekannten Sättigungscapacität des Ganzen schliessen wir also ohne Bedenken, dass Cu im CuO ein gepaarter Complex sei von zwei Atomen des zweiatomigen Kupfers, Co in CoO^3 ein entsprechender Complex von zwei Atomen des vieratomig wirkenden Kobalts u. s. w.

Wir wissen, dass Berzelius zufolge derselben streng atomistischen Grundsätze sich zu der irrthümlichen Schlussfolgerung führen liess, dass auch H^2 in H^2O, Cl^2 in Cl^2O u. s. w. ähnliche Complexe seien von zwei zu-

sammenhängenden Atomen. Es ist überflüssig zu wiederholen, dass die Schlussfolgerung richtig, der Prämiss aber, d. h. das Maass der Atome, falsch war.

Wenn dagegen Schiff den Satz aufstellt, dass $Co^2 = 59$ als untheilbares Ganze wirke $\left\{ \text{Oxydul} = \begin{matrix} \overset{I}{Co} \\ | \\ Co \end{matrix} O;\ \text{Oxyd} \begin{matrix} \overset{III}{Co} \\ ||| \\ Co \end{matrix} O^3 \right\}$, so ist ganz derselbe Fehler, obgleich in umgekehrter Ordnung begangen. Die Einheit des Vergleichs ist falsch gewählt und jede Möglichkeit ausgeschlossen, das Beisammenbleiben der Atome aus der Sättigungscapacität des Grundstoffes zu erklären. Mögen wir das einfache Co 1-, 2-, 3-, 4- oder 5-atomig annehmen, stets suchen wir vergebens den wahren Grund des Zusammenwirkens und der Dreiatomigkeit des combinirten Co^2 einzusehen. Es ist nicht mehr von Atomen, die mit einer gewissen Verbindungskraft wirken, sondern von Aequivalenten, die nach Belieben gewählt werden, die Rede.

Es wäre vielleicht öfters die Mühe werth, Berzelius Formelsprache etwas genauer zu studiren.

Im Zusammenhange hiermit bemerke ich, dass die specifisch typische Ansicht über die Sättigung eine jede Möglichkeit ausschliesst, die Metallammoniakbasen atomistisch aufzufassen, oder überhaupt auf die Frage von der wirklichen Constitution dieser Verbindungen einzugehen. Man ist von vornherein genöthigt, zu den Gerhardt'schen Aequivalenten seine Zuflucht zu nehmen, um den gegebenen Musterformeln einigermaassen zu genügen. Der dreiatomige Stickstoff ist hier wenigstens unzureichend und hier nicht mehr, wie bei den Azokörpern, die Wahl frei.

277. Wir zogen die eigenthümlichen Metallammoniake in das Bereich unserer Betrachtungen, um über die innere Natur des Stickstoffs weitere Aufschlüsse zu gewinnen. Es haben sich bei dieser Untersuchung auch andere Resultate ergeben, die wir kurz zusammenfassen, ehe wir zu den Schlussfolgerungen übergehen, die mit dieser besonderen Aufgabe zusammenhängen.

Die fraglichen Verbindungen bieten uns nicht nur die besten Beispiele der wechselnden Sättigungscapacität, sondern auch nicht minder wichtige Beiträge zur Erläuterung des Radicalbegriffes.

In den beiden ersten Hauptabschnitten dieser Darstellung habe ich den allgemeinen **Begriff der Radicale** keiner erschöpfenden Betrachtung unterwerfen können. Um eine vorläufige Definition des Begriffes zu liefern, musste ich mich mit der älteren Theorie auf die Erwähnung der thatsächlich gegebenen Merkmale beschränken. Als ich gegen die verschiedenen Modificationen der Typentheorie die Existenz und die durchgreifende Bedeutung der Radicale vertheidigen musste, konnte ich eigentlich nicht über den Standpunkt der rein negativen Kritik hinwegkommen, ohne selbst

etwas wirklich Positives zu bieten. Es mussten erst die electrochemischen Verhältnisse erläutert werden, ehe mir die nähere Erörterung dieses Gegenstandes möglich war. Nur hier und da habe ich zu einigen beiläufigen Bemerkungen Anlass gefunden, und benutze deshalb die sich jetzt darbietende Gelegenheit, meine Auffassung des Begriffs etwas vollständiger darzulegen.

Es verhält sich, in Bezug auf den Einfluss der neueren chemischen Anschauungsweise, mit den Radicalen ganz so wie mit der chemischen Formelsprache, wie mit der Annahme von gepaarten Körpern, von Säuren und Basen, oder überhaupt wie mit sämmtlichen, der älteren Zeit entlehnten Lehrsätzen.

Die chemischen Begriffe der Radicale, der Paarung u. s. w. haben sich nach und nach von selbst ergeben, als thatsächliche Resultate der chemischen Erfahrung, so gut wie völlig unabhängig von den Speculationen der Chemiker. Mit der besseren Kenntniss der inneren Natur der materiellen Atome ist uns jetzt endlich die Möglichkeit geboten, die Ergebnisse der Erfahrung einigermaassen theoretisch zu erörtern.

Mit der Erkennung der Sättigungscapacität der Grundstoffe sind wir tiefer als vormals ins Gebiet der Atome hineingedrängt. Wir glauben darin den Schlüssel zu den vielen ungelösten Fragen gefunden zn haben. Wir erklären die alten Formeln H^2O, SO^3, NH^3, NO^5 etc. als unmittelbare Ausdrücke dieses von vornherein gegebenen Verbindungsvermögens der Elemente, insofern wir es nicht vorziehen wollen, selbst ein Gesetz a priori zu construiren, um die unserer Meinung nach zu frei waltende Natur, so gut es gehen kann, in etwas strengere Regeln zu binden. Wir erkennen in den gepaarten Körpern Verbindungen, die den Gesetzen der Sättigung ebenso unbedingt gehorchen, wie die gewöhnlichen Verbindungsformen; wir erblicken in den Radicalen nichts als Reste der gesättigten Verbindungen, deren Sättigungscapacität sich als nothwendige Consequenz ergiebt aus der bekannten Sättigungscapacität des Ganzen.

Wenn man hier einhalten will, so ist die Sache schon abgemacht. Man hat nur auf gewisse einfache Zahlenverhältnisse zu achten, zählt, wenn man aus irgend einem Grunde die höheren Zahlen zu hoch findet, nur bis 1, 2, 3 oder 4; rechnet, was darüber

kommt, für zufälliges Anhängsel, und erklärt so auf die einfachste Weise alles, was man erklären will.

Es folgt von selbst, dass man bei solcher Auffassung keinen Anlass finden kann, die von unseren Vorgängern „eingeführten" Begriffe weiter zu berücksichtigen oder einen wirklichen Sinn in sie hineinzulegen. Man erklärt ohne Weiteres, dass die Radicale keine an sich fester zusammenhängenden Atomgruppen sind oder dass sie überhaupt gar nicht existiren. Man muss es ebenso natürlich finden, dass „alle Bemühungen, dem vor jetzt (1859) 20 Jahren eingeführten Wort gepaart wieder einen Begriff beilegen zu wollen, vergeblich geblieben sind und voraussichtlich vergeblich bleiben werden, weil solche Unterschiede nicht vorhanden sind. Es wäre deshalb", fügt man hinzu, „am geeignetsten, den Begriff und die Bezeichnung „gepaart" vollständig aufzugeben" (Kekulé's Lehrb. I, 209).

Die Macht der Gewohnheit ist doch zu gross gewesen. Obgleich man keinen Unterschied finden kann zwischen Säuren und Basen, weil nichts leichter ist als zwischen den Endgliedern der Reihen allmähliche Uebergänge hervorzusuchen, so bedenkt man sich keinen Augenblick, früh und spät von Säuren und Basen zu sprechen. So findet man keinen Unterschied zwischen Radicalen und nicht Radicalen, zwischen gepaarten und nicht gepaarten Körpern, aber kann sich doch der veralteten Begriffe nicht entwöhnen, und lässt sich sogar zu dem Geständnisse verleiten, dass die Radicale als „Hülfsmittel für die Betrachtungen des Chemikers" (und, wie es scheint, als sehr wichtige) dienen können, und dass „Formeln mit gepaarten Radicalen sogar zum Hervortretenlassen gewisser Analogien bisweilen Vorzüge darbieten."

Man hat sich auf den Standpunkt der älteren Substitutionstheorie zurückgearbeitet, „läugnet, dass die rationellen Formeln irgend einen chemischen Vorgang erklären" oder „in irgend einer Weise mit der Constitution zu thun haben", aber findet die Schreib- und Ausdrucksweise der Radicaltheorie gar zu bequem, um nicht, wenn auch im schroffsten Widerspruche mit der ganzen theoretischen Auffassung, davon den fleissigsten Gebrauch zu machen.

278. Was somit die moderne Typentheorie höchstens als eine mehr oder minder practisch nutzbare Erfindung des Chemikers ansieht, muss die Radicaltheorie als ganz unumgänglich nothwendig

betrachten, weil sie die bequeme Ansicht nicht theilen kann, dass die Chemie nur mit den Quantitäten und gar nichts mit den Qualitäten, nur mit den gegebenen Resultaten der Verbindungskräfte, nicht mit der fortgehenden Thätigkeit derselben, nur mit einer gewissen Klasse von Rechnungsaufgaben, nichts mit den Eigenschaften der Materie zu schaffen habe.

Die chemischen Begriffe, die ich oben in voller Absicht neben einander erwähnt habe, die Säuren und Basen, die Radicale, die gepaarten Körper, gehören sämmtlich derselben Kategorie der rein qualitativen Erscheinungen an und stehen eben deshalb in so inniger gegenseitiger Beziehung, dass man unbedingt beim Läugnen oder Anerkennen des einen auch die anderen läugnen oder anerkennen muss. Wir geben z. B. zu, dass die Säuren, Basen und Salze wirklich existiren und nicht nur von irgend welchem Chemiker des Vergnügens wegen oder aus einer anderen Ursache derselben Art in die Wissenschaft eingeführt worden sind. Wir durchblättern ein chemisches Lehrbuch älterer oder neuerer Zeit und erkennen beim ersten Blicke, dass eben diese Begriffe von ganz besonderer Bedeutung sein müssen, weil es sich sonst kaum erklären liesse, dass sie beim Aufführen des ganzen Lehrgebäudes immer einen so auffallend hervorragenden Platz einnehmen. Wollen wir aber über die rein äusserlichen Merkmale dieser Körperklassen hinausgehen, so können wir sie nur dadurch charakterisirt finden, dass gewisse Bestandtheile des Ganzen je nach ihren verschiedenen Eigenschaften sehr leicht den doppelten Austausch erleiden, dass z. B. gewisse Wasserstoffatome der Säuren äusserst leicht den Metallen den Platz räumen, dass aus einer salzartigen Verbindung das eine Metall das andere verdrängt, dass sogar zusammengesetzte, besonders organische Complexe die ganz nämliche Stellung einnehmen können, dass wir auch in den Amphidsäuren ähnlich wirkende Complexe unterscheiden müssen u. s. w. Diese Thatsachen sind zu unverkennbar und von gar zu allgemeinem Belang, um nicht zum Aufstellen des besonderen Begriffes der Radicale zu nöthigen. In der ungleich grössten Zahl von Fällen hat man dann nur zwischen den Radicalen und den Verbindungen derselben mit Haloiden, Amphiden ... zu unterscheiden, und gewinnt so ein freilich in keiner Weise zu hoch zu schätzendes Hülfsmittel für die chemischen Betrachtungen, aber gewiss nur deshalb, weil die Natur

selbst in der Erzeugung der Radicale ein nicht minder wichtiges Hülfsmittel zum Erreichen ihrer Zwecke gefunden hat. Müssen wir aber auch complicirt zusammengesetzte Verbindungen als selbständig wirkende Radicale annehmen, so folgt von selbst, dass wir den näheren Bestandtheilen, in welche wir beim Studium der inneren Constitution des Ganzen diese Radicale auflösen müssen, eine gegenseitige Bindung anderer Art zuerkennen, als die bei den Verbindungen der Radicale selbst mit dem leicht beweglichen Chlor, Sauerstoff etc. aus der anorganischen Chemie bekannten. Um auch diesen rein thatsächlichen Begriff durch ein besonderes Wort zu bezeichnen, spricht man also hier, und zwar jetzt mit ganz demselben Recht und ganz in demselben Sinn wie vor 29 Jahren, von einer Verbindung durch Paarung, um dadurch die auffallend feste und innige Bindung besonders hervorzuheben, welche sich dem electrochemischen Gegensatze schwieriger unterordnet.

Es möchte indessen zweckmässig sein, nur solche Bestandtheile eines Radicals als gepaart zu bezeichnen, die selbst zusammengesetzt sind, oder, wie ich mich früher ausgedrückt habe, nur bei solchen Körpern von einer Verbindung durch Paarung zu sprechen, welche zwei oder mehrere mehratomig wirkende Atome an einander gebunden enthalten. Wollte man die strenge Consequenz, mit der Gerhardt schliesslich Berzelius Auffassung des Radicalbegriffes entwickelte, noch vollständiger durchführen, so müsste man nicht nur das substituirende Cl, Br etc., sondern auch den Wasserstoff und den Sauerstoff selbst, oder überhaupt alles, was dem Radicale gehört, als durch Paarung gebunden bezeichnen. Es schadet aber nicht für den praktischen Gebrauch dem Worte eine etwas beschränktere Bedeutung zu geben. Man hat dann zu unterscheiden zwischen Paarung in diesem beschränkteren Sinne und der eigentlichen Substitution durch Cl etc. innerhalb des Radicals. Dass übrigens Gerhardt's Paarung und Kolbe's Substitution, beide im weiteren Sinne der Worte gebraucht, ganz dasselbe bedeuten, ist kaum nöthig zu erwähnen. Wer die Geschichte der Wissenschaft kennt, der weiss auch, dass wir jetzt die complicirtesten gepaarten Körper, ebensowohl wie die einfachsten, als Substitutionsproducte einer gewissen Musterverbindung betrachten können. Spricht man aber überall von einer Substitution, so wird eben das, was durch das Wort Paarung angedeutet werden sollte, ganz ausser Acht ge-

lassen, und noch mehr, man giebt gar zu leicht, wie uns die geschichtliche Erfahrung hinreichend gezeigt hat, der Versuchung nach, mit lauter Substituenten von O und H operirend, die wirkliche Constitution oder die gegenseitige Anordnung der Atome, welche eben durch Berzelius Paarungsformeln angegeben werden sollte, ganz zur Seite zu schieben. Auch wird sehr oft, wie z. B. in den oben erwähnten Metallammoniaken, das immerwährende Substituirenlassen äusserst unbequem und schwerfällig. Die vorgeschlagene nähere Begrenzung des Paarungsbegriffes bietet endlich den besonderen Vortheil, dass wir der eigenthümlich festen Bindung der mehratomigen Elemente auch in solchen Verbindungen Rechnung tragen können, wo es, streng genommen, sich nicht mehr um electrochemisch entgegengesetzte, des doppelten Austausches fähige Radicale handelt, wie z. B. im Dimethyl $CH^3.CH^3$, welches mit Cl^2 nicht $2CH^3Cl$, sondern HCl und $CH^3.CH^2.Cl$ giebt, im Sulfobenzid $C^6H^5.SO^2.C^6H^5$, in Aceton $CH^3.CO.CH^3$, worin augenscheinlich beide Phenyl- und Methylatome auf ganz dieselbe Weise gebunden sind, wie das eine in den gepaarten Radicalen $SO^2.C^6H^5$ und $CO.CH^3$ u. s. w. Wir können mit einem Worte, wie Berzelius, als er das Phloridzin und Amygdalin zu den gepaarten Körpern zählte, eine jede Verbindung als gepaart bezeichnen, wenn die Bindung unverkennbar derselben Art ist, wie die zuerst beobachtete und am leichtesten zu unterscheidende innerhalb eines chemisch wirksamen, mit den einfachen Elementen vergleichbaren Radicals.

279. Es ist bekanntlich oft schwer zu entscheiden, ob man einen gewissen Körper Säure oder Basis nennen soll. So treten auch die Eigenschaften eines Radicals gewiss nicht in jedem Falle so bestimmt hervor, dass sich nicht verschiedene Meinungen darüber geltend machen könnten, ob dieser oder jener Theil des Ganzen als Radical bezeichnet werden muss, und endlich bleibt es natürlich sehr oft zweifelhaft, ob wir das Wort gepaart benutzen dürfen oder nicht. Die Begriffe sind sämmtlich, wie überall im ganzen Bereiche der Natur, wo es sich um unterscheidende Charaktere und Merkmale handelt, nur relative. Es können überall, bei den Säuren und Basen, den Radicalen und nicht Radicalen, den gepaarten und nicht gepaarten Körpern allmähliche Uebergänge aufgesucht werden. Es lassen sich also nicht von vornherein allgemeingültige theoretische Regeln aufstellen, die in zweifelhaften Fällen das unfehlbare

Urtheil fällen sollen. Wir müssen überall das chemische Experiment, die nackte Erfahrung zu Rathe ziehen. Nur diese Regel ist von unbeschränkter Allgemeingültigkeit.

Es fällt jetzt Niemanden ein, das Chloräthyl C^2H^5Cl als eine Verbindung von Aethylen und Salzsäure $C^2H^4 + HCl$ zu betrachten. Das Aethyl C^2H^5 gehört der Zahl von Körpern an, deren Eigenschaften als Radicale gar zu augenfällig hervortreten, um verkannt werden zu können. Man gestattet gleichfalls, anzunehmen, dass es von Anfang an seinen rein factischen Grund hatte, dass man die Schwefelsäure dem Typus $2H^2O$ anrechnete, oder darin das Radical SO^2 und nicht z. B. SO, Typus $3H^2O$, annahm. Man giebt zu, dass Peligot nicht nur einer zufälligen theoretischen Betrachtung wegen in den Uransalzen das Radical UrO^2 statt Ur selbst voraussetzte. Man räumt ein, dass Gerhardt's bekannte Untersuchungen über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorides auf organische Säuren zur Erkennung von Thatsachen der durchgreifendsten Bedeutung geführt haben, und nicht nur zu leeren theoretischen Speculationen, dass also dadurch bewiesen sei, dass C^2H^3O das wirkliche Radical der Essigsäure ausmache, oder mit anderen Worten, dass die näheren Bestandtheile dieses Complexes CH^3 und CO. gepaart oder mit besonderer Stärke an einander gebunden, ein gemeinschaftlich wirkendes Ganze bilden. Aber dennoch behauptet man, dass die Radicale nicht existirende Grössen seien, dass der Begriff gepaart keinen Begriff habe. Auch Gerhardt's Theorie ist für die moderne Typentheorie eine veraltete Hypothese.

280. Das Verdammungsurtheil, das sich in den citirten Aussagen ausspricht, galt doch augenscheinlich einer anderen Hypothese. Man konnte wohl nicht umhin, den nahen Zusammenhang zwischen den fraglichen Begriffen und der Annahme eines electrochemischen Gegensatzes einzusehen. Es wäre vergebliche Mühe gewesen, die Nichtigkeit dieser Hypothese zu behaupten, wenn man in Säuren, Radicalen und gepaarten Körpern etwas mehr als Wörter ohne Sinn erkannt hätte.

Wir haben die Sättigungscapacität der Säuren, der Basen und der Radicale aus der Sättigungscapacität der Grundstoffe erklären können. Die rein qualitativen Beziehungen, vor Allem aber die electrochemischen Verhältnisse der Grundstoffe, entscheiden dagegen über die Existenz dieser Körperklassen, also darüber, ob z. B. eine

Amphidverbindung als Säure wirke oder nicht, ob in einem zusammengesetzten Molecule sich ein gewisser Theil als Radical unterscheiden lasse, ob die Eigenschaften als Radical, je nachdem die electrochemischen Charaktere stärker oder schwächer markirt hervortreten, sich mehr oder minder deutlich zu erkennen geben. Kurz, die Radicale wirken electrochemisch als gemeinschaftliches Ganze, bei der Bindung ihrer Paarungscomponenten ist der electrochemische Gegensatz gleichsam zur Seite geschoben.

Ich habe schon im Vorigen beiläufig einige Beispiele angeführt, um meine Auffassung der Radicale augenfälliger hervortreten zu lassen, und brauche hier nur auf die oben erwähnten Metallammoniakbasen zu verweisen, um jede weitere Erörterung überflüssig zu machen.

In Reiset's Basis $Pt\begin{matrix}NH^3\frown NH^3\\NH^3\frown NH^3\end{matrix}$ haben wir ein entschiedenes Radical kennen gelernt, dessen Bestandtheile so innig einander binden, dass wir sie mit Recht als gepaart bezeichnen. Nicht nur bindet das Platin den Stickstoff mit besonderer Stärke; der ungewöhnlich dichte Zusammenhang pflanzt sich sogar auf die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome fort. Das gewöhnliche Ammoniak wird viel leichter durch Chlor zersetzt, als hier das gepaarte, welches als wesentliches Glied in einen kräftig wirkenden Complex höherer Ordnung eingetreten ist. Das Platinatom, auf welchem das ganze Gebäude ruht, kann, wie der Kohlenstoff, als electrochemisch unbestimmt betrachtet werden, aber der mit Wasserstoff gesättigte Stickstoff, der zunächst das negative Glied der neutralen Salze bindet, wirkt, doppelt vorhanden, mit doppelter Stärke. Wir haben mit einem sehr entschieden positiven Radicale zu thun, das die stärksten Säuren neutralisirt, und zwar, wie aus der Zweiatomigkeit des Metalls von selbst folgt, auch quantitativ doppelt wirkend, zwei Atome derselben. Was in den Salzen dieser Base als Radical wirkt, wird wohl von Niemand in Zweifel gezogen.

Wenn wir aber auf diese Salze Chlor einwirken lassen, so treten zwei bisher ruhende Verwandtschaftseinheiten des Platins ins Spiel. Zwei Atome Chlor werden aufgenommen. Die Frage verwickelt sich; wir können zweifelhaft werden, ob nicht auch diese zugeführten Chloratome dem Radicale angehören. Das Experiment

giebt uns deutlich zu erkennen, dass sie wenigstens mit besonderer Festigkeit an das Metall gebunden sind. Es hindert uns nichts im Gros'schen Salze die Chloratome zum Radicale zu führen. Sogar, wenn Cl durch $O.NO^2$ oder andere durch den amphogenen Sauerstoff wirkende negative Complexe vertreten wird, giebt sich dieselbe innige Bindung zu erkennen, so dass wir dem am Platin später gebundenen Chlor eine andere Rolle zurechnen müssen, als den zwei Atomen Cl, ONO^2 etc., welche als negatives Glied der binären Salze der positiven Kraft des eigentlichen Radicales die Spitze bieten müssen, mag dieses Radical mit voller Kraft wirken oder von seinem Ueberflusse einen Theil zum Binden der hinzugetretenen negativen Componenten verwenden. Das Platin an Stickstoff gebunden wirkt nicht mehr als selbständiges Element, als edles Metall; die positive Kraft des Ammoniaks hat sich seinem Atome mitgetheilt und seine Verbindungskraft gegen negative Körper um ein Bedeutendes gesteigert. Sogar der Sauerstoff kann mit vorzüglicher Stärke gebunden werden.

Aber die experimentellen Ergebnisse erlauben uns, oder vielmehr machen es ganz unerlässlich, unsere Betrachtungen über die Natur des Platinatomes noch weiter zu führen. Durch Silbersalz lässt sich das eine Chloratom der Gros'schen Base mit bedeutend grösserer Leichtigkeit entfernen, auch kochende Sodalösung greift nur das eine Chloratom an. Es könnte mit Recht heissen, dass eins von diesen negativen Atomen entschiedener als das andere zum positiven Radicale gehöre, oder, mit anderen Worten, man könnte hier wie in so manchen anderen Fällen nähere und entferntere Radicale annehmen. Also erstens das an sich zweiatomige, jetzt vieratomige $Pt4NH^3$ als eigentliches Radical, das in jedem Falle die unmittelbare Grundlage des Ganzen abgiebt, zweitens das dreiatomige $PtCl\,4NH^3$ und endlich das zweiatomige $PtCl^2 4NH^3$.

281. Diese Ergebnisse des Experimentes müssen eine bedingende Ursache haben. Es heisst nur die Thatsachen durch andere Worte ausdrücken, wenn wir sagen, dass die verschiedenen Angriffspunkte des Platinatomes auf verschiedene Weise chemisch wirken, oder wenn wir auch hier den Schluss ziehen, dass die Polarität des Atomes eine verschiedene Aeusserung der Verwandtschaftskräfte veranlassen müsse.

Bezeichnen wir durch $Pt^{\overset{c}{a}}_{\underset{d}{b}}$ oder $\overset{c\,a\,b\,d}{\frown\!\frown\!\frown}$ das chemisch wirkende Platinatom, so zeigt uns die nicht zu verkennende Erfahrung, dass a und b oder die Angriffspunkte des zweiatomigen Metalls ganz anders wirken, als c und d. Sie binden z. B. den Stickstoff mit aussergewöhnlicher Stärke, während dieses Element sich in keiner Weise an c und d binden lässt. Zwischen a und b lässt sich keine wesentliche Verschiedenheit nachweisen, obgleich allerdings die Zusammensetzung einiger der oben angeführten Salze wenigstens darauf hindeutet, dass sie nicht ganz auf einerlei Weise wirken. Um so mehr aber macht sich der Einfluss der Polarität bei c und d geltend. Man kann also nach dem oben Angeführten sich versucht finden, Pt mit cab näher verbunden zu denken als mit d. Jedenfalls zeigen sich die Verwandtschaften wesentlich verschieden. Während also das Eine besonders Cl, $O.NO^2$, $O^2.SO^2$ bindet, wird das Andere viel leichter durch das schwache O.H befriedigt. Kurz, je entschiedener die polaren Eigenschaften der mehratomig wirkenden Atome hervortreten, desto entschiedener treten auch die Eigenschaften als Radicalbilder hervor.

Ich habe schon früher bemerkt, dass vor anderen Elementen der fünfatomige Stickstoff sich in dieser Beziehung auszeichnet. Die Schlussfolgerungen, die wir aus dem gewöhnlichen Ammonium haben ziehen müssen, finden in Reiset's Basis ihre einfache Bestätigung. Vergleichen wir das einzelne Stickstoffatom N mit einem Magnete, so sind die zwei gepaarten NN nur zwei an einander gelegte, als gemeinschaftliches Ganze wirkende Magnete. Mit der oben gebrauchten Bezeichnung wäre das Stickstoffatom: $N\begin{matrix}d\\a\\b\\c\\f\end{matrix}$ oder $\overset{d\,a\,b\,c\,f}{\frown\!\frown\!\frown\!\frown}$. Die abc des dreiatomigen, in erster Hand wirkenden Atomes sind wenig verschieden. Treten dagegen d und f hinzu, so tritt die Polarität so entschieden hervor, dass man auch bei der Behauptung, dass die Radicale keine in sich fester zusammenhängende Atomgruppen seien, sich nicht bedenkt, die Formel so zu

schreiben, dass Nabcd als gemeinschaftliches Ganze, dem extraradicalen f entgegengesetzt hervortritt.

Wollen wir in ähnlicher Weise den Kohlenstoff bezeichnen (vielleicht ist die Zeit noch nicht vorüber, wo die organische Chemie etwas von der anorganischen zu lernen hat), so erhalten wir natürlich

den entsprechenden Ausdruck wie beim Platin: $\overset{c}{\underset{d}{C_b^a}}$ oder $\overset{c\,a\,b\,d}{\frown\frown\frown}$.

Aber wir wissen zur Genüge, dass die qualitativen Verschiedenheiten hier in wesentlich anderer Weise hervortreten. So ist vor Allem der Unterschied zwischen a und b einerseits, und c und d andererseits bei Weitem nicht so gross wie beim Platin. Der Kohlenstoff wirkt bekanntlich sehr vorwaltend vieratomig. Mehr augenfällig tritt der electrochemische Gegensatz erst bei abc rücksichtlich d hervor, das heisst, Cabc verhält sich je nach der Beschaffenheit von abc z. B. in CH^3 oder CHO positiv oder negativ gegen d als extraradicales Glied des Ganzen (oder vielleicht richtiger Cabc positiv gegen d und Cabd negativ gegen c). Ueberhaupt tritt der electrochemische Gegensatz des ganzen Complexes desto entschiedener hervor, je entschiedener positiv oder negativ die drei zunächst gebundenen Atome sind. So kennt man z. B. einen Fall, wo Cabc (oder Cabd) nicht nur als Säureradical, sondern als wirkliches Haloid wirkt, nämlich im Nitroform, dessen Radical $C(NO^2)^3$ sogar die stärksten positiven Metallradicale, wie K, NH^4 etc., unmittelbar bindet.*)

Dass sich mehrere Kohlenstoffatome mit einander paaren können, ohne wie der Stickstoff die Stütze eines anderen mehratomigen Elementes zu gebrauchen, ist bekannt und wiederholt erwähnt.

282. Die Kobaltbasen geben uns ein interessantes Beispiel eines durch Paarung entstandenen Complexes von zwei Atomen desselben mehratomigen Elementes, bei dem die vollkommene Selbständigkeit des neuen Ganzen besonders deutlich hervortritt.

---

*) Nach Erlenmeyer's eigenthümlicher Auffassung des Radicalbegriffes, bildet eben das gegen Metalle leicht austauschbare H mit C das s. g. Radical des Nitroforms oder, dieser Theorie gemäss, des „Methenyltrinitrites."

Bezeichnen wir das vieratomige Element wiederum als: $Co\begin{smallmatrix}c\\a\\b\\d\end{smallmatrix}$ oder

$\overset{c\ a\ b\ d}{\frown\frown\frown}$, so können wir das Product des Aneinanderbindens zweier solchen Atome am einfachsten folgendermaassen bezeichnen: $Co\begin{smallmatrix}d\\b\\a\\a'\\b'\\d'\end{smallmatrix}$

oder $\overset{d\ b\ a}{\frown\frown\frown}\frown a'\ b'\ d'$.*) Die unserer Auffassung nach der neuen Mitte am nächsten liegenden aa' sind wiederum die am kräftigsten wirkenden. Sie binden z. B., ganz wie ab des zweiatomigen Metalles, $Co\begin{smallmatrix}a\\b\end{smallmatrix}$ oder $\overset{a\ b}{\frown\frown}$, mit Vorliebe bis zu drei Stickstoffatomen, d. h. das an sich grössere Quantum von Verwandtschaft wirkt kräftiger zum Erheben der Paarungskraft des Stickstoffs. Die beiden bb' binden dagegen nur zwei Stickstoffatome und endlich die nach Aussen liegenden nur ein einziges und zwar mit auffallend geringer Stärke, indem sich der Stickstoff hier sehr leicht gegen O, Cl u. s. w. substituiren lässt. Uebrigens sehe ich gar wohl ein, dass man in keiner Weise die angenommene Lagerung der Atome als ausgemacht ansehen kann, aber sie ist wenigstens eine einfache Folgerung aus den Fremy'schen Versuchen und gewiss nicht durch eine Construction a priori gegeben.

In Frankland's „Lectures Notes for Chemical Students", eine Arbeit, die mir leider zu spät zur Sicht kam, um gehörig berücksichtigt zu werden, finde ich auch, wie es von vornherein zu erwarten war, wirkliche atomistische Formeln für die Metallammoniake. Reiset's Basis wird z. B.

$$Pt\begin{smallmatrix}NH^2(NH^4)Cl\\NH^2(NH^4)Cl\end{smallmatrix}$$

geschrieben, also scheinbar in vollkommener Uebereinstimmung mit Berzelius Formel:

$$Pt\overline{NH^3}.\overline{NH^4Cl},$$

aber natürlich nicht im Sinne von Berzelius Paarungstheorie, sondern im Sinne der jetzigen Substitutionstheorie. NH⁴ ist, ganz wie z. B. in Hofmann's Am-

*) Es ist natürlich unmöglich zu entscheiden, ob in Wirklichkeit cc, cd oder dd beim Zusammentreten der Atome einander binden. Ich habe hier den ersten Fall angenommen, nur um die auffallend ähnliche Wirkungsart von zwei und zwei der noch thätigen sechs Angriffspunkte augenfälliger zu markiren.

moniumformeln, als einatomiges Radical statt Wasserstoff eingetreten, Platin und Chlor sind an dasselbe Stickstoffatom gebunden. Die Triamine z. B. des Kobalts wären nach derselben Auffassung:

$$\overset{II}{Co}\begin{matrix}NH(2NH^4)Cl\\NH(2NH^4)Cl\end{matrix}$$

u. s. w. Das Luteokobaltiak wird, Reiset's Basis entsprechend,

$$\overset{VI}{Co^2}.6(NH^2[NH^4]Cl)$$

geschrieben. Von einer Verschiedenheit der Angriffspunkte ist also keine Rede. Ich glaube doch, die Thatsachen machen die Annahme einer solchen so gut wie unerlässlich. Ich schrieb früher in ähnlicher Weise:

$$\overset{VI}{Co}.6(NH^3.NH^3.Cl).$$

In dem 1868 erschienenen Lehrbuche der anorganischen Chemie von H. L. Buff (S. 264) wird dieselbe atomistische Formulirung der Kobaltbasen vollständiger durchgeführt. Es werden „verschiedene Ammoniumarten, in welchen Wasserstoff durch Kobalt oder auch durch Ammonium substituirt ist," angenommen, oder nach unserer Ausdrucksweise das Metall entweder an NH^3Cl oder an $N(NH^4)H^2Cl$ gebunden gedacht. (Für das Triamin des zweiatomigen Kobalts fehlt auch hier die Formel.) Ausser diesem wesentlichen Unterschiede von meiner Auffassung wird auch die Anordnung der Atome verschieden angenommen. Z. B. das Oxykobaltiaksalz wird:

$$(HO.NH^3)^2.\overset{IV}{Co}\begin{matrix}NH^3.O\ x\\N(NH^4)H^2.O\ x,\end{matrix}$$

das Roseochlorid:

$$(ClNH^3)^2.\overset{VI}{Co}(N[NH^4]H^2Cl)^4,$$

während ich, wegen der Analogie mit den Platinbasen, sowie aus anderen Gründen zum Theil dem Metalle selbst eine chemische Thätigkeit anrechnend, die Formeln:

$$(HO)^2.\overset{IV}{Co}\begin{matrix}NH^3.NH^3.O.x\\NH^3.NH^3.NH^3.O.x\end{matrix}; \quad Cl^2\overset{VI}{Co}\begin{matrix}(NH^3.NH^3.Cl)^2\\(NH^3.NH^3.NH^3.Cl)^2\end{matrix}$$

schreibe. Das Fehlen von Xanthosalzen der Luteobase ist mir auch ein Grund gewesen für die Annahme der obigen Formel des Roseosalzes. Zum näheren Vergleich mit anderen analogen Stickstoffverbindungen, die mir zur Bestätigung meiner Auffassung gedient haben, wird erst im Folgenden Gelegenheit geboten. Jedenfalls ist doch die Aussage von Buff vollkommen berechtigt, dass „man über die Art der Anordnung der Atome in diesen Verbindungen noch keine sichere Kenntniss habe" (Lehrb. S. 265). Ich habe auch meinerseits beim sorgfältigen Wägen der verschiedenen Wahrscheinlichkeitsgründe für und gegen nur eine gewisse Auffassungsweise consequent durchzuführen gesucht.

283. Es ist für jetzt unsere hauptsächliche Aufgabe zu beweisen, dass die quantitative Wirkungsart oder die in Zahlen ausdrückbare Sättigungscapacität der Grundstoffe zu den qualitativen Verhältnissen und zwar besonders zu dem electrochemischen Gegensatze in nächster Beziehung stehe. Bei Kenntniss der wichtigen

Aufschlüsse über die von Alters her bekannten qualitativen chemischen Begriffe, die sich aus der aufmerksamen Betrachtung der Metallammoniake gewinnen lassen, würde es für unsere ganze Auffassung sehr wenig sprechen, wenn nicht dieselbe interessante Körperclasse auch zur näheren Erörterung der Sättigungscapacität, dieses neuerworbenen quantitativen Begriffes, erhebliche Beiträge darbieten sollte.

Lassen wir einen Salzbilder auf metallisches Kobalt einwirken, so suchen wir vergebens die Verwandtschaftskraft des Metalles über die normale Zweiatomigkeit hinaus zu steigern. Die positive Kraft wird schon im $CoCl^2$ vollständig in Anspruch genommen. Beim Erhitzen mit Sauerstoff entstehen höchstens salzartige Verbindungen, in denen aber die Zweiatomigkeit noch entschieden vorwaltet (Co^3O^4 oder Co^6O^7). Ist dagegen das Metall an Ammoniak gebunden, so steigert sich die Verwandtschaft zu den negativen Elementen in höchst auffallendem Grade. Die ammoniakalische Kobaltlösung könnte wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit an der Luft und der dabei eintretenden Bräunung als ausgezeichnetes Reagens auf den sonst so indifferenten freien Sauerstoff benutzt werden. Nichts ist leichter als auf diesem Wege eine vieratomige Verbindung des Kobalts zu erhalten. Die Haloide wirken auf ähnliche Weise, nur tritt hier aus leicht einzusehenden Gründen die Vieratomigkeit weniger rein hervor. Das sechsatomige combinirte $\overset{IV}{R}$ scheint unmittelbar zu entstehen. Dieses einzige Beispiel ist hinreichend, die oben ausgesprochene Ansicht zu rechtfertigen, dass auch die Metallammoniake augenfällige Zeugnisse geben für die nahen Beziehungen zwischen der Sättigungscapacität und den electrochemischen Verhältnissen. Ist also von der Aufnahme der negativen einatomigen Haloide die Rede, so könnte als allgemeine Regel aufgestellt werden, dass die höchst mögliche Sättigungscapacität eines Elementes besonders dann sich geltend machen müsse, wenn der positiv wirkende hydrogenirte Stickstoff nach dem gewöhnlichen Gesetze der Paarung im Voraus gebunden ist. Die positiven Glieder des Ganzen ermöglichen die bis zu ihrem Maximum getriebene Aufnahme des Negativen, während natürlich eine besonders feste Bindung unerlässlich ist, um Zersetzung durch die kräftig wirkenden Agentien zu verhindern. Wie schon früher bemerkt, suchte ich diesen Grundsätzen gemäss auch andere dem Kobalt mehr oder minder nahe verwandte Metalle mit Hülfe von Ammoniak und Jod zur Vieratomigkeit anzuregen. Dass der Versuch nur theilweise gelang, d. h. dass z. B. die durch Addition entstehende Kupferverbindung kaum als wahre Verbindung des vieratomigen Metalles anzusehen ist, giebt zunächst unzweideutig zu erkennen, dass die Vieratomigkeit bei diesen Uebergangsgliedern zwischen den entschieden positiven und den vorwaltend negativen Elementen (wie Zn, Ni, Cu) überhaupt äusserst schwach hervortritt. Aber dennoch bewährt sich auch hier der Einfluss des vermehrten Positiven zur Steigerung der allgemeinen Anziehungskraft des Negativen. Trauen wir uns auch nicht zu, im fraglichen Falle die hinzutretenden Jod-

atome dem Kupfer selbst angelagert zu denken, und sehen wir auch, um nicht die Sieben- nud Neunatomigkeit des Stickstoffs in Anspruch zu nehmen, in der neuentstandenen Verbindung nichts als eine rein moleculare Aneinanderlagerung, so bleibt die Auffassung doch nahezu dieselbe. Der einzige Unterschied ist, dass wir, eine jede Ansicht über die nähere Lagerung der Atome für den Augenblick bei Seite schiebend, dem ganzen Complex $Cu(NH^3)^4$ der Erfahrung gemäss die Fähigkeit zuerkennen, eine der gesammten positiven Kraft entsprechende, sonst ungewöhnlich grosse Menge von dem schwach negativen Jod aufzunehmen. Auch die rein molecularen Anziehungsphänomene möchten mit den electrochemischen Verhältnissen in einigem Verband stehen. Ja wir können sogar Fälle unterscheiden, wo das in dieser Weise electrochemisch Anregende eigentlich gar nicht chemisch gebunden ist. Wenn wir z. B. Eisen- oder Manganoxydul bei Gegenwart von Säuren in Ammoniak lösen, so haben wir keinen Anlass, eine Verbindung zwischen Stickstoff und Metall anzunehmen, aber die Verwandtschaft zum Sauerstoff steigert sich doch in hohem Grade: $\overset{II}{Fe}.O^2.H^2$ geht äusserst leicht in $H^6.O^6.Fe$ über. Man könnte meinen, der Wasserstoff des Hydrates wirke bei Gegenwart von NH^3, wie als Ammonium gebunden, zur Erhebung der negativen Kraft des Sauerstoffeisencomplexes, indem sich bei gesteigerter Sättigungscapacität des Metalles die Sauerstoffmenge vermehrt.

284. Wir kehren zu unseren speciellen Betrachtungen des Stickstoffs zurück. Die Untersuchung über die Constitution der Metallammoniake hat uns das wahrscheinliche Resultat ergeben, dass zwei oder, so weit die Erfahrung reicht, höchstens drei Atome des fünfatomig wirkenden Stickstoffs aneinander gebunden auftreten können, so wie der Kohlenstoff in den gepaarten organischen Radicalen an sich gebunden auftritt. Aber beim Stickstoff ist diese Bindung nur dann möglich, wenn ein anderes mehratomiges Element (ein schwach positives Metall) das erste Gelenk der ganzen Kette ausmacht:

R○○○

Je fester diese anfängliche Bindung, desto inniger sind auch die Stickstoffatome an einander gepaart, desto entschiedener wirkt das Ganze als positives Radical. Sehr bemerkenswerth ist, dass wir in der organischen Chemie kaum einige Beispiele kennen einer derartigen Verbindung von Kohlenstoff mit an einander geketteten Ammoniakatomen. An Kohlenstoff gebunden tritt das Ammoniak, wie es scheint, immer in einzeln wirkenden Atomen auf. Die Metallammoniake stehen also unter den Derivaten des Ammoniaks ganz isolirt da.

285. Es bleibt uns noch eine Classe von Stickstoffverbindungen zu betrachten übrig. Vielleicht bieten uns die Cyanverbindungen, zu denen wir jetzt übergehen, neue Beiträge zur Kenntniss der Verbindungsgesetze des Elementes oder doch zur Bestätigung des bisher Beobachteten.

Weil die Blutlaugensalze wenigstens als eigenthümlich feste Metallverbindungen von sehr verwickelter Constitution gewissermaassen an die Metallammoniake erinnern, will ich mit diesen Körpern den Anfang machen.

Berzelius schrieb das Blutlaugensalz $2KCy + FeCy$, also als Doppelsalz von Cyankalium und Eisencyanür, aber, wie er ausdrücklich hinzufügt (Lehrb. III, 565), als ein Doppelsalz „von derselben Art wie die sauren Salze der Fluorwasserstoffsäure mit den Fluorüren von Kalium, Natrium oder mit den Fluoriden von Kiesel, Titan u. s. w.“ Das Blutlaugensalz war also Cyankalium mit Eisencyanür gepaart (vgl. Otto's Lehrb. II, 779), ebenso das rothe Salz eine gepaarte Verbindung von $3KCy$ mit $FeCy^3$ u. s. w.

Gay-Lussac und Liebig nahmen an, dass die Elemente des Cyans mit dem Eisen ein zusammengesetztes Radical bilden, nämlich das zweiatomige Ferrocyan $FeCy^3$ oder, wie man jetzt wegen der Zusammensetzung einiger Verbindungen gewöhnlich schreibt, das vieratomige Fe^2Cy^6 (verkürzt Cfy) und das dreiatomige Ferrid- oder Ferricyan Fe^2Cy^6 (Cfdy). Diese Ansicht scheint jetzt die am Allgemeinsten angenommene zu sein.

Graham's Auffassung, nach welcher ein polymeres Cyan C^6N^3, das Prussian, in die Blutlaugensalze als Radical eingeht ($K^2Fe.Pr$ das gelbe, $K^3Pr + Fe^2Pr$ das rothe Salz), hat in neuester Zeit in Erlenmeyer einen Vertreter gefunden, indem er darauf bauend die wirkliche Lagerung der Atome sogar durch graphische Formeln anzugeben sucht.

Bödecker, der die Blutlaugensalze als „electronegative Ammoniumgruppen“ ansieht, giebt anscheinend auch Constitutionsformeln, wie für das gelbe Salz: $\left.\begin{matrix} K \\ \\ K \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NC^2 \\ N\left\{\begin{matrix} NC^2 \\ C^2Fe \end{matrix}\right. \end{matrix}$, für das rothe: $K^3.3N\left\{\begin{matrix} Cy \\ C^2Fe \end{matrix}\right.$ u. s. w. $N\left\{\begin{matrix} NC^2 \\ C^2Fe \end{matrix}\right.$ ist „eine monatome Ammoniumgruppe NR^4, worin C^2Fe als triatome Gruppe für R^3 steht“. („Ammoniak- und Ammoniumgruppen“, S. 62.)

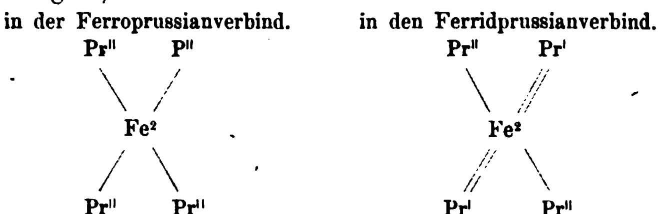
Dass die hier benutzten Gerhardt'schen Aequivalente, fe = ²/₃Fe, auch bei der modern typischen Auffassung in Anspruch genommen werden müssen, braucht kaum erwähnt zu werden. So heisst es z. B. bei Kekulé (Lehrb. I, 114), dass „die Beziehungen der verschiedenen Eisendoppelcyanide zu einander auf keine andere Weise so klar dargestellt werden können, als durch Aequivalentformeln. Nur eine solche Schreibweise ist geeignet die Beziehungen hervortreten zu lassen." Dass aber bei Anwendung der Aequivalente von wirklichen Constitutionsformeln keine Rede sein kann, liegt in der Natur der Sache selbst.

286. Weil es sich hier ausschliesslich um die Constitution der Blutlaugensalze handelt, wollen wir zuvörderst die Formeln von Erlenmeyer in Betracht ziehen. Sie sind nicht nur die neuesten, sondern, so viel ich weiss, die einzigen vollständig ausgeführten „Structurformeln" (relativen Constitutionsformeln) dieser Salze, die uns bis jetzt vorliegen (Lehrb. S. 148).

Uebersetzen wir Erlenmeyer's graphische Formel des Prussians C^6N^3 in unsere gewöhnlichen Zeichen, so erhalten wir:



Das Prussian hätte also denselben atomistischen Bau wie das Benzol, oder es wäre ein Benzol zu nennen, in dem die drei an der Aussenseite des Dreieckes liegenden Kohlenstoffatome durch Stickstoff vertreten worden sind. Es giebt also hier nur drei Angriffspunkte, an die sich Eisen oder andere Metalle an den Kohlenstoff anlagern, nämlich:



In beiden Fällen lagern sich also vier Prussian-„Ringe" um dieselben beiden Eisenatome. Der verschiedenen Bindung wegen wird demgemäss das Ferroprussian Fe^2Pr^4 achtatomig, oder bindet z. B. 8 At. K, das gleich zusammengesetzte Ferridprussian Fe^2Pr^4 dagegen sechsatomig.

Dieser Formelbau ist allerdings künstlich genug, um das abweichende Verhalten der Blutlaugensalze nicht mehr auffallend zu machen.

Die eigentliche Ursache, warum auch in den Ferroverbindungen Fe^2 (sowie überhaupt statt R der Eisengruppe R^2) jetzt angenommen wird, ist mir noch völlig unklar. Das Eisen sollte zu einer Gruppe von Elementen gehören, die nur in Doppelatomen wirken. Consequenter wäre es allerdings Fe = 128 zu schreiben, wenn man die Zweiatomigkeit des Oxyduls zu niedrig findet.

287. Die älteren, weniger theoretischen Ansichten stimmen besser mit unserer einfachen Auffassungsweise überein.

Man scheint mir überhaupt ganz ohne Grund eine wesentliche Verschiedenheit finden zu wollen zwischen Berzelius und Liebig's Auffassung der fraglichen Verbindungen.

So viel ich einsehen kann, giebt es keinen anderen Unterschied zwischen den Formeln $K^2.C^6N^3Fe$ und $2KCy.\overline{FeCy}$, als zwischen Berzelius beiden alten Essigsäureformeln $HO,C^4H^3.O^3$ und $HO.C^2H^3.\widehat{C^2}.O^3$. Die eine ist eine empirisch geschriebene Radicalformel, die andere eine in die Paarungscomponenten aufgelöste Constitutionsformel. Was Berzelius durch das Wort Paarung ausdrücken wollte, hebt Liebig nur schärfer und entschiedener hervor. Nur war bei der Essigsäure aus hinreichend bekannten, rein factischen Gründen die aufgelöste Formel der Zeit nach die spätere, beim Blutlaugensalze aus ebenso einfachen Gründen dagegen die frühere.

Berzelius wollte nicht den augenscheinlich ganz ähnlichen Bau der Blutlaugensalze mit demjenigen der gewöhnlichen Cyandoppelsalze ausser Acht lassen, und zog deshalb die Schreibweise mit getrennten Gliedern den zusammengezogenen Formeln vor.

Es möchte den Anhängern der modernen Typentheorie hierdurch deutlich werden, dass es keine Entdeckung von gestern oder heute ist, wenn man annimmt, dass durch die s. g. Paarung keine anormale Constitution, sondern nur eine eigenthümlich feste Bindung angegeben werde. Wie ich wiederholt hervorgehoben habe, darf man dem Ausdrucke „gepaart" jetzt keine andere Bedeutung geben, als die ihm von Anfang an zuerkannte.

Berzelius Auffassung wurde in Allem von Gerhardt getheilt (natürlich abgesehen von seiner Aequivalentbezeichnung):

„A la verité, les cyanures multiples, ceux qui se dédoublent aisément par les acides dilués, comme ceux qui résistent à ces agents, présentent la même constitution chimique: il n'y a entre eux qu'une difference de stabilité" (Traité I, 304).

288. Die uns am nächsten liegende Zeit giebt uns hinreichend zu erkennen, zu welchen eigenthümlichen Consequenzen die in ihrer ursprünglichen Form an sich vollkommen richtigen Liebig'schen Radicalformeln nach

und nach geführt haben, natürlich ganz einfach, weil sie über die wirkliche Constitution nichts aussagen und eben deshalb jeder beliebigen Ansicht freien Spielraum gelassen haben. Ein einziges Beispiel möchte genügend sein, um zu zeigen, wie das stete Operiren mit den an sich bedeutungslosen Radicalzeichen Cfy und Cfdy endlich dahin geführt hat, dass der in Berzelius Formeln besonders hervorgehobene nahe Zusammenhang mit dem einfachen Eisencyanüre und -Cyanide in vollkommene Vergessenheit gerathen ist, und zwar vor Allem, nachdem man durch Verdoppelung der Ferrocyanformel für beide Radicale das gemeinschaftliche Zeichen Fe^2Cy^6 erlangt hatte.

Reindel, der „sich seit einer Reihe von Jahren mit dem gelben und rothen Blutlaugensalze beschäftigt", spricht in neuester Zeit (Sept. 1867) besonders entschieden diese Auffassung aus (Journ. f. pr. Chem. CII, 39).

„Ich muss gestehen, Gleichungen, welche dadurch gebildet wurden, dass man die eine Hälfte derselben mit einem d bezeichnete, dass man Cfdy statt Cfy schrieb, konnten mir nicht behagen. Einigermaassen entsprechende Formeln über die Umsetzungen der Ferrocyanverbindungen konnte ich mir erst verschaffen, als ich mit anderen Chemikern annahm, es existire nur das einzige Ferrocyanradical $Fe^2Cy^6 = Cfy$, welches unter gewöhnlichen Umständen 4 Aequ. der Metalle zu binden vermag, und nur zwangsweise so zu sagen, sich mit 3 Aequ. derselben vereinigt. Dieser Fall tritt beispielsweise ein: a) in Gegenwart von freiem Cl (oder Br); b) von Ozon; c) von mobilem Cl z. B. in R^2Cl^3; d) von mobilem O z. B. in $R^2O^3,3SO^3$. Das Ferrocyanmetall behauptet den Typus R^4Cfy in Gegenwart von J oder S." Später wird gelegentlich der Darstellung von Na^3Cfy aus Cu^3Cfy Folgendes mitgetheilt (S. 43): „Nachdem Cu^3Cfy dargestellt war, suchte ich den Typus R^3 festzuhalten. Ich schäme mich durchaus nicht einzugestehen, dass ich diess durch Behandlung mit einer „nicht hinreichenden Menge" von RS zu erreichen suchte und einigermaassen überrascht war, als dabei unter Abscheidung von S der Typus R^4 resultirte. Die Zersetzung fand unter allen Umständen in folgender Weise statt:

$$Cu^3Cfy + 4NaS = Na^4Cfy + 3CuS + S."$$

Der Verfasser bemerkt hierbei mit Recht: „Man wird bei Betrachtung dieser Gleichung sagen, das hätte sich voraussehen lassen", aber freilich nur, wenn man die Blutlaugensalze als Cyanür- und Cyanidverbindungen betrachtet. Fiele es uns ein, alles, was wir bisher über die Eisenverbindungen wissen, ausser Acht zu lassen, und aus theoretischen Gründen den Satz aufzustellen, es existire nur das einzige Eisenradical Fe^2*), so erhalten wir die zwei typischen Verbindungsformen des Radicals, nämlich den Typus des Ferrochlorürs und denjenigen des Ferrochlorids. Wir müssten bemerken, dass der letztere Typus sich nur zwangsweise behauptet, z. B. bei Gegenwart von Chlor, Ozon, mobilem Chlor oder Sauerstoff u. s. w. Wir müssten uns überrascht finden, zu sehen, dass das Ferrochlorid mit NaS nichts als eine Verbindung des Typus Eisenchlorür giebt unter Abscheidung von Schwefel

*) Möglicherweise hat das gelbe Blutlaugensalz Erlenmeyer zu dieser Annahme veranlasst.

u. s. w. Kurz, bei der Annahme des einzigen Radicals Cfy vom Typus R^4 und Typus R^3 befinden wir uns auf einem ganz fremden Gebiete, wo wir nicht im Geringsten die Erfahrung von anderswo zu Rathe ziehen können. Von der wahren Zusammensetzung dieses Cfy ist gar keine Rede. Es leimen sich daran 3 oder 4 Aequ. R, wir sehen keinen Grund, warum nicht ebensowohl die Typen R, R^5, R^6 u. s. w. sich hervorbringen lassen.

Es ist überflüssig zu erwähnen, dass diese Bemerkungen mit den rein thatsächlichen Ergebnissen von Reindel's Untersuchung gar nichts zu thun haben, Ergebnisse, die an sich gar zu wichtig sind, dass ich sie nicht im Folgenden ganz besonders berücksichtigen sollte.

289. Es möchte aus dem oben Angeführten hinreichend einleuchten, dass ich unter den verschiedenen bisher vorgeschlagenen Blutlaugensalzformeln nur die einfachen Paarungsformeln von Berzelius zur Richtschnur wählen kann, wenn ich, wie ich es in ähnlichen Fällen früher gethan habe, von den älteren Anschauungsweisen ausgehend, zu einer einigermaassen genügenden Ansicht über die wahre Zusammensetzung dieser eigenthümlichen Körper zu gelangen suche. Berzelius Formeln waren zu gleicher Zeit wirkliche Constitutionsformeln und wahre Reactionsformeln, oder vielmehr sie konnten jenes sein, weil sie vor allem dieses waren, weil sie nur als unmittelbare Ausdrücke dienen sollten für die thatsächlich gegebenen Bildungs- und Zersetzungserscheinungen.

Es liegt uns also wiederum ein Fall vor, wo wir eine alte Paarungsformel mit Anleitung des Sättigungsbegriffes rationell zu erklären und weiter zu entwickeln haben.

Wenn wir also die Formel $2K\text{Cy},\widehat{\ }Fe\text{Cy}$ näher in Betracht ziehen, so ist zunächst leicht einzusehen, dass K^2 als bewegliches, extraradicales Glied des Ganzen mit den eigentlichen Paarungscomponenten nichts zu thun habe. Wir können nicht umhin Cy an Cy gepaart zu denken. Die vollständiger aufgelöste Paarungsformel wäre also:

$$K^2.\,Cy\widehat{.}Cy\widehat{.}Cy\widehat{.}Fe$$

oder, wenn wir die Atome frei wirken lassen:

$$\begin{matrix} \overset{|}{K}{}^2.Cy\widehat{.}Cy\widehat{.}Cy \\ \overset{|}{K}{}^2.Cy\widehat{.}Cy\widehat{.}Cy \end{matrix} \overset{\shortparallel}{Fe}$$

Die Analogie mit gewissen früher erwähnten Metallammoniaken, z. B. dem Kobalttriamin, tritt schon so schlagend hervor, dass sie unwillkürlich die Aufmerksamkeit auf sich zieht.

290. Aber unsere Paarungsformel ist noch zu empirisch. Wir haben die Cyanatome nach zwei Seiten chemisch wirken lassen,

und doch weiss man, dass ein einzelnes Cyanatom ohne Ausnahme einatomig wirkt. Wir haben es dahingestellt sein gelassen, wie dieses Cyan selbst zusammengesetzt sei, ob in ihm der Kohlenstoff oder der Stickstoff die chemische Thätigkeit ausübe.

Wir müssen uns also die Frage stellen: Ist das Cyan $\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$, $\overset{V}{N}\overset{IV}{C}$ oder $\overset{III}{N}\overset{II}{C}$?

Gelegentlich der ersten Anwendung der graphischen Zeichen für die Sättigungscapacität der Grundstoffe (Lehrb. I, 165) führt Kekulé unter anderen Kohlenstoffverbindungen auch das Cyan als ($\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$) an. Bei Annahme der typischen Atomigkeit ist auch diese Auffassung die allein mögliche. Man ist von vornherein jedes Zweifels, einer jeder Wahl zwischen mehreren Formeln enthoben. Auch scheint noch jetzt kaum eine andere Ansicht in Frage gestellt zu werden. Erlenmeyer's oben citirte Blutlaugensalzformeln fussen auf derselben Ansicht, die sich auch ohne Frage am natürlichsten darbietet, wenn man, wie es in späterer Zeit gewöhnlich geschehen ist, das Cyan als rein organische, d. h. vor Allem als unmittelbare Kohlenstoffverbindung betrachtet. Bödeker's Formel NC^2 bildete bis zur letzten Zeit eine seltene Ausnahme.

Viel schwieriger wird die Aufgabe, wenn man jede der drei angeführten Formeln theoretisch oder von vornherein gleich berechtigt ansehen muss, und nur den Thatsachen, den Bildungsreactionen, den Eigenschaften und dem Verhalten zu chemischen Agentien den entscheidenden Ausschlag zuerkennen kann.

Es ist jetzt nach Entdeckung der bisher unbekannten organischen Cyanverbindungen die vorliegende Frage wenigstens in so weit experimentell entschieden, dass kein Zweifel mehr obwaltet, ob die Cyanide als Stickstoff- oder Kohlenstoffverbindungen zu betrachten seien. Die Formel $\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$ kann nicht mehr als Ausdruck für die Zusammensetzung des Cyans in Frage kommen.

Bevor mir die Ergebnisse von Hofmann's Untersuchung bekannt waren*) musste ich aus Wahrscheinlichkeitsgründen den Formeln

*) Ich hatte anfangs die wichtigen Ergebnisse von Hofmann's Untersuchung nachträglich berücksichtigen müssen. Bei dem verzögerten Drucke hat es mir jetzt angemessener erschienen, diese schon allgemein bekannten Thatsachen in den Vordergrund zu stellen und dem zu Folge die Form der Darstellung etwas zu verändern.

$\overset{V}{N}\overset{IV}{C}$ oder $\overset{III}{N}\overset{II}{C}$ den Vorzug geben. Bei Beachtung der electrochemischen Natur und der allgemeinen chemischen Verwandtschaft der betreffenden Elemente liess sich schwierig annehmen, dass der vieratomige Kohlenstoff durch Vereinigung mit einem noch dreiatomigen Stickstoff die sonst fast ganz fehlende Thätigkeit erlangen sollte mit entschiedener Begierde die stärksten positiven Metallradicale, wie K, Na, unmittelbar zu binden. Es schien mir dieser Grund wichtiger als das Verhalten der organischen Nitrile, welches allerdings mehr für die Formel $\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$ zu sprechen schien. Vorausgesetzt, dass diese eigenthümlichen Körper wirkliche Cyanverbindungen wären, konnte man annehmen, dass z. B. die Zersetzung durch kaustisches Kali auch eine Umlagerung der Atome zur Folge habe.

In Bezug auf die Wahl zwischen den beiden Stickstoffformeln $\overset{V}{N}\overset{IV}{C}$ und $\overset{III}{N}\overset{II}{C}$ ist der vormalige Standpunkt nicht verändert. Die Hofmann'sche Reaction lässt wenigstens noch die Wahl frei. Es fehlt allerdings nicht an Gründen, der letztern Formel $\overset{III}{N}\overset{II}{C}$ den Vorzug zu geben. So könnte man auch hier die electrochemischen Verhältnisse bestimmen lassen. Der entschieden negative Charakter des Cyanradicales lässt sich ohne Frage am natürlichsten erklären bei Annahme des niedrigsten Verbindungswerthes des Kohlenstoffs. Ferner sprechen für diese Auffassung die additiven Cyanverbindungen, die bei der vollständig gesättigten Formel $\overset{V}{N}\overset{IV}{C}R$ schwierig zu verstehen sind, und zwar vor Allem die hier zunächst in Rede stehende Neigung des Cyans, obgleich einatomig ohne Verlust seiner Sättigungscapacität sich selbst zu binden. Schreibt man das Cyan $\overset{III}{N}\overset{II}{C}$, so wird es leicht, die entsprechenden Constitutionsformeln der gepaarten Cyane aufzustellen, indem wir den zur Fünfatomigkeit erhobenen Stickstoff sich selbst binden lassen. Die Formeln wären:

und .

Die Bindung des Dicyans wäre einigermaassen derselben Art, wie diejenige der beiden Stickstoffatome in Azoxybenzid.

Allerdings sind diese Ausdrücke schon an und für sich wahrscheinlicher als die bei Annahme der Formel $\overset{V}{N}\overset{IV}{C}$ sich ergebenden:

und

in denen der Kohlenstoff als Binder der Stickstoffatome functionirt.

Sei dem aber wie es wolle, so müssen wir wenigstens zur Erklärung der Polymeren des Cyans den fünfatomigen Stickstoff in Anspruch nehmen.

Um die oben angedeuteten Consequenzen aus Hofmann's schönen Bildungsreactionen des Cyans etwas vollständiger auszuführen, möge es mir erlaubt sein, über meine Auffassung derselben einige Worte mitzutheilen.

Dass durch Hofmann's Entdeckung der entscheidende Beweis geliefert worden ist, dass das Cyan eine Verbindung sei von chemisch thätigem Stickstoff mit Kohlenstoff, scheint ausser allem Zweifel zu sein. Die Entstehung des Cyanphenyls ist ohne Frage ein glatt verlaufender doppelter Austausch zunächst durch die Gegenwart des kräftig wirkenden alkoholischen Kalihydrates vermittelt:

$$3KOH + CCl^3H + H^5C^6.NH^2 = 3KCl + 3HOH + H^5C^6.NC.$$

Diese Reaction wäre allerdings weniger bemerkenswerth, wenn wir auf die räumliche Lagerung des Stickstoffatomes keine besondere Rücksicht nehmen könnten. Es hiesse dann ganz einfach: es bildet sich Cyan an Phenyl gebunden. Keine andere Folgerungen könnten daraus gezogen werden, als aus dem ursprünglichen Versuche von Cloëz.

Führen wir die Buchstabenformel in die graphische über, so erhalten wir:

3 ⊕⊖O + (C) + (R, N) = 3⊕⊖ + 3O⊖O + (C, R)

oder (C, R, N).

Jedenfalls lässt sich die unveränderliche Atomigkeit hier schwierig behaupten, oder etwa NCR als Derivat des gemischten Typus $NH^3 + H^2$ betrachten. Entweder steigert sich die Sättigungscapacität des Stickstoffs, oder diejenige des Kohlenstoffs erniedrigt sich, entweder $\overset{III}{N}$ wird $\overset{V}{N}$ oder $\overset{IV}{C}$ wird $\overset{II}{C}$.

Aus oben angeführten Gründen nehmen wir das Letztere an. Auch das Cyanphenyl zeigt die entschiedene Neigung Doppelsalze zu bilden. Dass bei solcher Auffassung die Anlagerung des Phenylcomplexes gar keine Veränderung erleidet, könnte allerdings auch einiges Gewicht haben zur Entscheidung des Vorzuges der Formel $\overset{III}{N}\overset{II}{C}$.

Dass hierbei die frühere (typische) Cyanformel $\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$ den altbekannten Nitrilen vorbehalten bleibt, folgt von selbst. Kohlenstoff bindet Kohlenstoff. Daher die weit grössere Beständigkeit.

Der ungleiche Verlauf der doppelten Zersetzungen erklärt sich nun auf die einfachste Weise.

Cyanphenyl und Salzsäure bilden Anilinchlorid und Formylsäure:

$$C^6H^5.NC + HCl + 2H.O.H = C^6H^5.NH^3Cl + HCO.O.H.$$

Benzonitril und Salzsäure geben Benzoësäure und Chlorammonium:

$$C^6H^5.CN + HCl + 2H.O.H = C^6H^5.CO.O.H + NH^4Cl.$$

Es bestätigt sich also auch hier die nahe liegende Annahme, dass ein wirkliches Auseinanderwerfen der Atome nur im höchsten Nothfall eintritt. Wenn N im voraus C bindet, so bleibt er daran hängen, und umgekehrt.

Hofmann hat somit den bestimmten Nachweis geliefert, dass wirklich zwei verschiedene Cyane existiren, nämlich das gewöhnliche Cyan NC, das auch metallische Radicale zu binden vermag, und CN, das organische Cyan, das, so viel wir bis jetzt wissen, nur mit Kohlenstoff, vielleicht doch auch mit Sauerstoff und Schwefel Verbindungen eingeht.

Dass bei Darstellung der organischen Cyanverbindungen nach gewöhnlichen Methoden das wahre Cyan $\overset{III}{N}\overset{II}{C}$ so leicht in $\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$ (R[diagram] in R[diagram]) übergeht, indem der Kohlenstoff vieratomig wirkend, die chemische Thätigkeit nach Aussen übernimmt, erklärt sich äusserst einfach. Alles kommt darauf an, ob die Verwandtschaft des Radicales R in dem besonderen Falle grösser zum Kohlenstoff ist, oder zum Stickstoff. Beim Kalium und überhaupt bei den Metallen ist das letztere der Fall. Der Kohlenstoff dagegen scheint nur ganz ausnahmsweise wirkliche Metalle zu binden, während er mit ungemeiner Kraft andere Kohlenstoffatome, d. h. Kohlenstoffradicale bindet. Der Wasserstoff bildet den Uebergang zwischen beiden. Die Blausäure kann ebensowohl als Cyanwasserstoff wie als Formonitril aufgefasst werden. Wir wissen hier nichts über die wirkliche Lagerung, da die Reactionen gar nichts beweisen:

$$H.\overset{III}{N}\overset{II}{C} + HCl + 2(H.O.H) = HNH^3.Cl + HCO.O.H$$
$$H.\overset{IV}{C}\overset{III}{N} + HCl + 2(H.O.H) = HCO.O.H + NH^4.Cl.$$

291. Gautier, der zweite Entdecker der wahren Cyanäther, kann gemäss der Sättigungstheorie von Wurtz, in dessen Laboratorium die Untersuchung ausgeführt wurde, kein Bedenken tragen, den Wechsel des Atomwerthes zuzugeben. Zwar giebt die von ihm angewandte Darstellungsmethode eigentlich keinen directen Nachweis über die Constitution des Cyans, weil sie keine Bildung, sondern eine gewöhnliche Umsetzungsreaction des Cyans ist. Aber schon die Existenz der beiden isomeren Reihen gab doch hinreichenden Anlass, zum Unterschiede von dem Nitril RCN, für die Cyanide die Formel RNC anzunehmen. Uebrigens schreibt Gautier diese Formel ebenfalls $R\overset{III}{N}\overset{II}{C}$, wie es scheint, hauptsächlich um die von ihm dargestellten salzartigen Verbindungen der Blausäure z. B. NCH.HCl leichter zu erklären. Ohne die Abhandlung von Gautier zu kennen, wurde ich aus anderen Gründen zu derselben Ansicht geführt.

Im Decemberheft 1867 der Zeitschrift f. Chemie theilt Kolbe, der zur Kenntniss der Nitrile so wesentlich beigetragen hat, seine Ansichten über die Isomerie der Cyanverbindungen mit.

Es freut mich zu sehen, dass auch Kolbe's Auffassung des Cyans und dem zu Folge auch der Nitrile im Hauptsächlichen mit der meinigen übereinstimmt.

Kolbe schreibt nämlich den Cyanwasserstoff $\left.\begin{matrix}\overset{II}{C^2}\\ H\end{matrix}\right\}N$, das Cyanphenyl $\left.\begin{matrix}\overset{II}{C^2}\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}N$ u. s. w., das Benzonitril dagegen = $\overbrace{(C^{12}H^5)C^2}^{II}\}N$. Das wahre Cyan enthält also einen zweiwerthigen, die Nitrile enthalten einen vierwerthigen Kohlenstoff. In beiden Fällen ist der Stickstoff dreiwerthig.

Die Verschiedenheit in der Ausdrucksweise beruht augenscheinlich darauf, dass Kolbe, bei seiner streng typischen Auffassung, zuerst die Substitution berücksichtigt, während ich die Formeln als wirkliche Constitutionsformeln auffassen muss.

Benzonitril und Cyanphenyl werden also beide Derivate des Ammoniaktypus, oder mit anderen Worten, beide Stickstoffverbindungen, während ich einen sehr wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Isomeren eben darin sehen muss, dass sich nur das Cyan des Cyankaliums als eine Stickstoffverbindung, dagegen das Cyan der Nitrile als eine Kohlenstoffverbindung betrachten lässt, d. h. mit anderen Worten, in jenem nur der Stickstoff, in diesem dagegen der Kohlenstoff die chemische Thätigkeit ausübt.

Neben dem als Stickstoffverbindung bezeichneten Benzonitril $(C^{12}H^5)C^2\}N$ nimmt Kolbe die Existenz eines dritten mit dem Cyanphenyl isomeren Körpers an, in welchen der Kohlenstoff als „Stammradical" eingeht. Die Formel dieses Körpers $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ \overset{III}{N}\end{matrix}\right\}C^2$ wäre ganz die von mir dem Benzonitril zuerkannte. Meiner Auffassung nach ist dieser Unterschied kaum zu verstehen. Die Formel $\overset{IV}{C}\overset{III}{N}\overset{I}{R}$ kann nur in einer Weise gedeutet werden, d. h. als eine gesättigte Verbindung des vieratomigen Kohlenstoffs mit $\overset{III}{N}+\overset{I}{R}$. Wie das wahre Cyan $\overset{III}{N}\overset{II}{C}$ sehr entschieden als einatomiges Radical auftritt, so könnte man auch den Rest $\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$ als Radical betrachten, obgleich er des doppelten Austausches kaum fähig ist. $\overset{III}{N}\overset{II}{C}.\overset{I}{R}$, Cyanphenyl, entspricht $\overset{IV}{C}\overset{III}{N}.\overset{I}{R}$, Benzonitril; wie hier $\overset{IV}{C}$ das $\overset{I}{R}$ bindet, so wirkt dort $\overset{II}{N}$. Diess hindert natürlich nicht, dass z. B. das Benzonitril bei loser, additioneller Anbindung Br^2 oder HBr aufnehmen könne, indem das noch vollständig an $\overset{IV}{C}$ gebundene $\overset{III}{N}$ zur Fünfatomigkeit angeregt wird. Werden 4 At. H addirt, so ist der ganze Complex zerstört, das Benzonitril ist nicht mehr da. Aus $C^6H^5.\overset{IV}{C}\overset{III}{N}+H^4$ wird $C^6H^5.\overset{IV}{C}H^2.\overset{III}{N}H^2$. Es tritt die normale einfache Bindung ein. Auf die feinen Unterschiede, die möglicherweise darauf beruhen können, ob von den vier Angriffspunkten des Kohlenstoffs $\overset{c}{\underset{d}{C^a_b}}$ c oder d das organische Radical binden, hat es Kolbe nicht abgesehen.

Ganz anders wäre das Verhältniss, wenn Kolbe im Benzonitril den fünfatomigen Stickstoff $(\overset{V}{N}\overset{IV}{C})$ angenommen hätte. Es wird aber ausdrücklich „der dreiwerthige Stickstoff als Stammradical" angegeben.

292. Es fällt nun bei der oben angenommenen Zusammensetzungsformel des Cyans die unverkennbare Analogie zwischen den Metallammoniaken und den Blutlaugensalzen noch schärfer ins Auge. Wie sich hier die negativen Stickstoffradicale zum Hervorbringen eines noch stärker wirkenden Radicals an einander lagern, so verbinden sich dort die positiven Stickstoffcomplexe zur Hebung ihrer positiven Kraft mit einander. In beiden Fällen ist der Stickstoff in erster Hand an ein mehratomiges Metall gebunden, welches dem ganzen Gebäude zur Stütze dient, und dessen besondere Verwandtschaft zum Stickstoff vor Allem die Haltbarkeit desselben bedingt. Je nach der verschiedenen Stärke der Verwandtschaft tritt derselbe Unterschied hervor, einerseits zwischen den eigentlichen Blutlaugensalzen des Eisens, des Kobalts und den gewöhnlichen Cyandoppelsalzen von Nickel, Zink, und andererseits zwischen den Kobalt- und Platinbasen und den wenig beständigen Ammoniakverbindungen des Zinks, Kupfers u. s. w.

Mit unseren verkürzten Zeichen schrieben wir die Ammoniakbase des zweiatomigen Kobalts:

$$\overset{II}{Co}\begin{matrix} a.a.a.Cl \\ a.a.a.Cl \end{matrix}.$$

In derselben Weise c statt Cy gesetzt, wird das **Blutlaugensalz des zweiatomigen Eisens**:

$$\begin{matrix} \overset{I}{K}^2.c.c.c. \\ \overset{I}{K}^2.c.c.c. \end{matrix}\overset{II}{Fe}.$$

Der allgemeine Bau des Ganzen ist augenscheinlich derselbe, aber es fehlt die vollkommene Uebereinstimmung in Bezug auf die Stabilität, welche erst bei den Verbindungen des sechsatomig wirkenden R hervortritt.

Das **rothe Blutlaugensalz** $3KCy + FeCy^3$ wird nach Atomen geschrieben $6\overset{I}{K}Cy + FeCy^6$ oder endlich, mit Abscheidung des extraradicalen Metalles, $K^6.Cy^{12}\overset{VI}{Fe}$. Es ist kaum möglich, hierin das vollkommene Analogon des Luteokobaltiaks $\overset{VI}{Co}Ak^{12}.Cl^6$ zu verkennen. Wir tragen keinen Augenblick Bedenken, auch in diesem Falle dieselbe vollständig ausgeführte atomistische Formel und dieselbe relativ verschiedene Wirkungsart der Angriffspunkte des sechsatomigen combinirten Metalles anzunehmen. Die beiden electro-

chemisch entgegengesetzten Stickstoffcomplexe neben einander gestellt wären:

$$\overset{\text{VI}}{\text{Co}}\begin{matrix}\text{a.Cl}\\ \text{a.a.Cl}\\ \text{a.a.a.Cl}\\ \text{a.a.a.Cl}\\ \text{a.a.Cl}\\ \text{a.Cl}\end{matrix}\quad\text{und}\quad\begin{matrix}\text{c}\\ \text{K.c.c}\\ \text{K}^2\text{.c.c.c}\\ \text{K}^2\text{.c.c.c}\\ \text{K.c.c}\\ \text{c}\end{matrix}\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}$$

293. Es muss sich diese Auffassung auch bei den verschiedenen Reactionen der Blutlaugensalze bewähren.

Das gelbe Salz geht bei Einwirkung von Chlor in rothes über, gleichwie dadurch das Eisenchlorür in Chlorid, der Eisenvitriol in Oxydsalz verwandelt wird:

$$\begin{matrix}\begin{matrix}\text{K}^2\text{.c.c.c}\\ \text{K}^2\text{.c.c.c}\end{matrix}\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\\ +\begin{matrix}\text{K}^2\text{.c.c.c}\\ \text{K}^2\text{.c.c.c}\end{matrix}\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\end{matrix} + \text{Cl}^2 = \begin{matrix}\text{c}\\ \text{K.c.c}\\ \text{K}^2\text{.c.c.c}\\ \text{K}^2\text{.c.c.c}\\ \text{K.c.c}\\ \text{c}\end{matrix}\overset{\text{VI}}{\text{Fe}} + 2\text{KCl}\ .$$

Bei Wegnahme der zwei K, jedes aus seinem Salzmolecule, giebt es keinen anderen Ausweg die Sättigung zu bewahren, als das Zerfallen des dreiatomigen Tricyans in zweiatomiges Dicyan und freies Cyan, welches letztere aber gerade hinreicht, um das zur Thätigkeit erregte vieratomige Eisen vollständig zu sättigen.

Die gewöhnlichen doppelten Zersetzungen mit Metallsalzen verschiedener Art sind gar zu einfach, um erwähnt zu werden. Nach Reindel's oben citirten Untersuchungen ist uns aber jetzt eine Möglichkeit geboten, auch über die verwickelten Reactionen mit den Salzen des Eisens selbst eine genügende Vorstellung zu erlangen.

Mit genau einem Aequivalent Eisenchlorid auf zwei Aequivalente gelbes Salz erhielt Reindel ein gemischtes Kaliumeisensalz vom Typus des rothen Blutlaugensalzes:

$$\text{K}^4\text{Cfy} + \text{Fe}^2\text{Cl}^3 = \left.\begin{matrix}\text{K}\\ \text{Fe}^2\end{matrix}\right\}\text{Cfy} + 3\text{KCl}\ \text{[l. c. S. 40].}$$

Nach unserer Bezeichnungsweise wäre die Reaction:

$$\begin{matrix}\begin{matrix}\text{K}^2\text{.c.c.c}\\ \text{K}^2\text{.c.c.c}\end{matrix}\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\\ +\begin{matrix}\text{K}^2\text{.c.c.c}\\ \text{K}^2\text{.c.c.c}\end{matrix}\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\end{matrix} + \text{FeCl}^6 = \begin{matrix}\text{c}\\ \text{K.c.c}\\ \text{Fe.c.c.c}\\ \text{Fe.c.c.c}\\ \text{K.c.c}\\ \text{c}\end{matrix}\overset{\text{VI}}{\text{Fe}} + 6\text{KCl}.$$

Diese Reaction ist besonders deshalb interessant, weil die beiden Eisenatomgruppen Fe^2 in Bezug auf die Sättigungscapacität ihre Rollen tauschen. Das combinirte Eisen des sechsatomigen Chlorides tritt, in die beiden zweiatomig wirkenden Atome aufgelöst, als Vertreter des Kaliums mit dem

neuen Cyanradicale in Verbindung. Das bewegliche Chlor des somit reducirten Chlorides wirkt, wie im vorigen Falle das freie Chlor, zur Erhebung der Sättigungscapacität des zum Radicale gehörenden, an Stickstoff gebundenen zweiatomigen Metalles.

Die Reactionen dieses, mit schön blauer Farbe löslichen Kaliumeisenferricyans sind zur näheren Erläuterung des wahren Charakters der Blutlaugensalze von besonderem Interesse.

1) „Eine noch so grosse Menge von $\mathrm{Fe^2Cl^3}$ verursacht scheinbar keine Veränderung“ [l. c.].

Es giebt zur Reduction des Eisenchlorides keine Veranlassung mehr. Das sechsatomige Fe kann bei gewöhnlichem doppelten Austausch als Vertreter von $\mathrm{K^3}$ keinen Dienst leisten.

2) „Mit $\mathrm{K^4Cfy}$ tritt Entfärbung ein, es scheidet sich grünlichweisses Kaliumeisenferrocyanür aus, und in der Lösung lässt sich $\mathrm{K^3Cfy}$ nachweisen: $\left.\begin{array}{l}\mathrm{K}\\ \mathrm{Fe^2}\end{array}\right\}\mathrm{Cfy} + \mathrm{K^4Cfy} = \mathrm{K^3Cfy} + \left.\begin{array}{l}\mathrm{K^2}\\ \mathrm{Fe^2}\end{array}\right\}\mathrm{Cfy}$“, oder nach unserer Formelsprache:

$$\begin{array}{r} \mathrm{c} \\ \mathrm{K.c.c} \\ \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Fe}}\mathrm{.c.c.c} \\ \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Fe}}\mathrm{.c.c.c} \\ \mathrm{K.c.c} \\ \mathrm{c} \end{array}\overset{\mathrm{VI}}{\mathrm{Fe}} + 2\,\begin{array}{l} \mathrm{K^2.c.c.c} \\ \mathrm{K^2.c.c.c} \end{array}\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Fe}} = \begin{array}{r} \mathrm{c} \\ \mathrm{K.c.c} \\ \mathrm{K^2.c.c.c} \\ \mathrm{K^2.c.c.c} \\ \mathrm{K.c.c} \\ \mathrm{c} \end{array}\overset{\mathrm{VI}}{\mathrm{Fe}} + 2\,\begin{array}{l} \mathrm{K^2.c.c.c} \\ \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Fe}}\mathrm{.c.c.c} \end{array}\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Fe}}.$$

3) „Durch $\mathrm{NH^3}$, durch $\mathrm{NaO, CO^2}$ etc. wird die blaue Flüssigkeit unter Ausscheidung von Eisenoxyd und unter Bildung eines entsprechenden Ferrocyanürs zerlegt:

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{K}\\ \mathrm{Fe^2}\end{array}\right\}\mathrm{Cfy} + \mathrm{3NH^4O} = \left.\begin{array}{l}\mathrm{K}\\ \mathrm{3NH^4}\end{array}\right\}\mathrm{Cfy} + \mathrm{Fe^2O^3}\text{“ oder:}$$

$$\begin{array}{r} \mathrm{c} \\ \mathrm{K.c.c} \\ \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Fe}}\mathrm{.c.c.c} \\ \overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Fe}}\mathrm{.c.c.c} \\ \mathrm{K.c.c} \\ \mathrm{c} \end{array}\overset{\mathrm{VI}}{\mathrm{Fe}} + 6\,[\mathrm{Am.O.H}] = 2\,\begin{array}{l} \mathrm{KAm\ .c.c.c} \\ \mathrm{Am^2\ .c.c.c} \end{array}\overset{\mathrm{II}}{\mathrm{Fe}} + \overset{\mathrm{VI}}{\mathrm{Fe}}\mathrm{.O^6.H^6}.$$

Augenscheinlich ist dieses eigentlich ein zweites Stadium der Reaction. Das in erster Hand entstehende rothe Salz $\mathrm{K^2Am^4.Cy^{12}Fe}$ kann nicht neben dem in alkalischer Lösung so äusserst leicht oxydirbaren Eisenoxydulhydrate bestehen. Aus

$$\mathrm{K^2Am^4.Cy^{12}Fe} + 2\ (\mathrm{Fe.O^2.H^2}) + 2\ (\mathrm{Am.O.H})$$

entsteht augenblicklich:

$$2\ (\mathrm{KAm^3.Cy^6Fe}) + \mathrm{Fe.O^6.H^6}.$$

4) „Behandelt man die blaue Lösung mit Eisenvitriol oder FeCl, so entsteht sogleich der Niederschlag von unlöslichem Turnbull's Blau $\mathrm{Fe^3Cfy}$. Es scheidet sich jetzt bei der Behandlung mit Ammoniak nicht mehr $\mathrm{Fe^2O^3}$, sondern Eisenoxyduloxyd ab:

a) $\left.\begin{array}{l}\mathrm{K}\\ \mathrm{Fe^2}\end{array}\right\}\mathrm{Cfy} + \mathrm{FeCl} = \mathrm{Fe^3Cfy} + \mathrm{KCl}$;

b) $\mathrm{Fe^3Cfy} + \mathrm{4NH^4O} = \mathrm{4NH^4.\ Cfy} + \mathrm{Fe^2O^3, FeO}$.“

$$\text{oder a)}\ \begin{array}{r} c\\ K.c.c\\ Fe.c.c.c\\ Fe.c.c.c\\ K.c.c\\ c\end{array}\overset{VI}{Fe}+\overset{II}{Fe}Cl^2=\begin{array}{r} c\\ \overset{II}{Fe}.\ \ c.c\\ \overset{II}{Fe}.c.c.c\\ Fe.c.c.c\\ \overset{II}{Fe}\ \ \ c.c\\ c\end{array}\overset{VI}{Fe}+2KCl$$

$$\text{und b)}\ \begin{array}{r} c\\ c.c\\ Fe\ c.c.c\\ Fe\ c.c.c\\ Fe\ \ \ \\ c.c\\ c\end{array}\overset{VI}{Fe}+8[Am.O.H]=2\begin{array}{l}Am^2.c.c.c\\ Am^2.c.c.c\end{array}\overset{II}{Fe}+\overset{II}{Fe}.O^2.H^2+\overset{VI}{Fe}.O^6.H^6.$$

Der freigemachte Sauerstoff des zur Sättigung der bei der Reaction entstehenden Cyanürverbindung nöthigen Alkalimetalles reicht in diesem Falle gerade hin zur Bildung von Oxydul neben dem Oxyde.

5) „Durch Kupfervitriol, Höllenstein etc. werden sogleich Fe^3Cfy und das entsprechende Ferrocyanid niedergeschlagen".

Vielleicht doch wahrscheinlicher gemischte Metallverbindungen des Eisencyanides, wie $Fe^2Ag^2.Cy^{12}Fe$, neben $2(K.O.NO^2)$.

Reindel scheint durch diese Versuche zur Genüge nachgewiesen zu haben, dass „das s. g. Pariserblau nichts anderes sei als ein Gemenge von Fe^3Cfy und $\left.\begin{array}{l}K\\ Fe^2\end{array}\right\}Cfy$" [S. 41] [Turnbull's und Williamson's Blau, $Fe^3.Cy^{12}Fe$ und $K^2Fe^2.Cy^{12}Fe$, vielleicht nach den Umständen auch mit $K^2Fe.Cy^6Fe$].

Die Zurückführung der Cyanid- zu Cyanür-Salzen durch gewöhnliche Reductionsmittel, entsprechend der Reduction des Chlorides zu Chlorür, erklärt sich natürlich äusserst leicht, z. B. die Reaction von Reindel:

$$K^3Cfy+NH^3+HS=\left.\begin{array}{l}K^3\\ NH^4\end{array}\right\}Cfy+S,\ \text{wird:}$$

$$\begin{array}{r} c\\ K.c.c\\ K^2.c.c.c\\ K^2.c.c.c\\ K.c.c\\ c\end{array}\overset{VI}{Fe}+2[NH^4.S.H]=2\begin{array}{l}KNH^4.c.c.c.\\ KK\ \ \ .c.c.c.\end{array}\overset{II}{Fe}+H.S.H+S\ .$$

Das ganze Verhalten des rothen Blutlaugensalzes giebt uns aufs Deutlichste zu erkennen, dass die gepaarte Cyanverbindung des sechsatomigen Eisens viel weniger der individuellen Natur des Elementes entspricht, als diejenige des zweiatomig wirkenden Metalles, während das Verhältniss beim Kobalt gerade das umgekehrte ist. Eine Metallcyanverbindung, in der die Cyanatome inniger an einander gepaart liegen, als in dem Kobaltcyanidkalium, kennen wir bis jetzt nicht.

294. Die wichtigen Ergebnisse von Reindel's Untersuchung verlassend, habe ich nur noch über Playfair's **Nitroprussidverbindungen** einige Worte zu sagen.

Durch Hadow's in jüngster Zeit gemachte Beobachtungen über die Entstehung dieser merkwürdigen Verbindungen [Ann. CXXXXI, 127] gehören sie jetzt wenigstens nicht mehr der grossen Zahl von Körpern an, über deren atomistischen Bau es nicht einmal zulässig ist, Vermuthungen auszusprechen. Nehmen wir nun auch, dieser Beobachtungen zufolge, die empirische Zusammensetzung als hinreichend bekannt an, so mangelt doch viel, ehe wir bei Körpern dieser Art weiter gelangen können als zu mehr oder minder ungewissen Hypothesen.

Nach Hadow entsteht das Kaliumsalz aus dem rothen Blutlaugensalze gemäss der folgenden Gleichung:

$$Fe^2Cy^6K^3 + HgCl + NO^3 = Fe^2Cy^5NO^3K^2 + HgCy + KCl.$$

Wir können dieser Gleichung folgenden atomistischen Ausdruck geben:

$$\begin{array}{r} c \\ K.c.c \\ K^2.c.c.c \\ K^2.c.c.c \\ K.c.c \\ c \end{array}\overset{VI}{Fe} + HgCl^2 + NO.O.NO = \begin{array}{l} \overset{III}{N}O.c.c \\ K^2.c.c.c \\ K^2.c.c.c \\ \overset{III}{N}O.c.c \end{array}\overset{VI}{Fe}O. \begin{array}{l} + HgCy^2 \\ + 2KCl \end{array}$$

Um den extraradicalen positiven Theil des Ganzen deutlicher hervortreten zu lassen, könnten wir die Verbindung auch schreiben:

$$\begin{array}{l} K^2.c.c.c \\ K^2.c.c.c \end{array}\overset{VI}{Fe}\begin{array}{l} c.c.\overset{III}{N}O \\ O \\ c.c.\overset{III}{N}O \end{array}.$$

Wie in den Fremy'schen Fuscokobaltiaksalzen wäre also ein Atom Sauerstoff vollständig an das Metall gebunden, weshalb dasselbe jetzt nur vieratomig functionirt. Die zwei einfach wirkenden Cyanatome sind also weggenommen und durch Sauerstoff ersetzt. Das Dicyan, seines Kaliums beraubt, kann sich in keiner anderen Weise an seinem ursprünglichen Platze behaupten, als durch Binden des ebenfalls einatomigen und sehr schwach negativen Salpetrigsäureradicales. Das Ganze muss als noch kräftiger negatives, aber jetzt vieratomiges Radical wirken.

Es liesse sich nun auch eine entsprechende Formelgleichung für die gewöhnliche Darstellungsmethode aus dem gelben Blutlaugensalze aufstellen:

$$\begin{array}{l} \begin{array}{l} K^2.NC.c.c \\ K^2.\ c.c.c \end{array}\overset{II}{Fe} \\ + \begin{array}{l} K^2.\ c.c.c \\ K^2.NC.c.c \end{array}\overset{I}{Fe} \end{array} + 6[H.O.NO^2] = \begin{array}{l} K^2.c.c.c \\ K^2.c.c.c \end{array}\overset{VI}{Fe}O\begin{array}{l} c.c.NO \\ \\ c.c.NO \end{array} + H^2N.C^2O^2.NH^2 \begin{array}{l} + 4[K.O.NO^2] \\ + H.O.H \end{array}.$$

Verliefe die Reaction ganz glatt, so würden sich also keine gasförmige Producte entwickeln. 4 Th. Salpetersäure (HO,NO^5) würden hinreichen, um 7 Th. Blutlaugensalz zu zersetzen, während, augenscheinlich wegen der vielen nicht zu vermeidenden Nebenzersetzungen, gerade das umgekehrte Verhältniss (etwa 2 Th. Säure auf 1 Th. Salz) vorgeschrieben wird.

295. Durch diese Auseinandersetzung der rationellen Constitution der Blutlaugensalze sind natürlich auch die rationellen Benennungen derselben gegeben. So wäre das gelbe Salz:

$$\begin{matrix} K^2.c.c.c \\ K^2.c.c.c \end{matrix}\overset{II}{Fe},$$

die Kaliumverbindung des Ferrotricyans, das rothe, wie oben das Nitroprussidsalz etwas bequemer geschrieben:

$$\begin{matrix} K.c.c \\ K^2.c.c.c \\ K^2.c.c.c \\ K.c.c \end{matrix}\overset{VI}{Fe}\,c^2$$

die Kaliumverbindung des Diferrimonoditricyans (das Nitroprussidsalz die des Oxydiferrinitrosoditricyans). Aber wäre auch die Richtigkeit dieser Formeln und Benennungen über jeden Zweifel erhoben, so würde man doch die von Alters her gebräuchlichen verkürzten Formeln und Namen weiter benutzen können. Man kann also das gelbe Salz je nach Belieben mit Berzelius Kaliumeisencyanür nennen und $4KCy+FeCy^2$ schreiben, oder, beim Liebig'schen Namen Ferrocyankalium, durch die Formel $K^4.Cy^6Fe$ seine Zusammensetzung angeben. Als nur verkürzte Ausdrücke der vollständig rationellen Benennungen sind die Namen Ferrocyan und Ferricyan (entsprechend dem Platosamin, Platinamin) die zweckmässigsten, ebensowohl wie die verkürzten Formeln $K^4(NC)^6Fe$ und $K^6(NC)^{12}Fe$, falls man nur hierbei stehen bleibt und nicht, wie es bisweilen geschieht, die Cyancomplexe bis in die Elementaratome (C^6N^6, $C^{12}N^{12}$) auflöst. Es wären Formeln ganz derselben Art, wie Claus Metallammoniakformeln: $(NH^3)^6Co.Cl^2$, $(NH^3)^{12}Fe.Cl^6$, d. h. rein empirisch geschriebene Paarungsformeln.

296. Es mag noch hervorgehoben werden, dass die von mir angenommene Auffassungsweise in sich sämmtliche ältere einschliesst. Berzelius leitender Gedanke beim Aufstellen seiner Formeln spricht sich in nur etwas veränderter Form, aber wo möglich noch entschiedener aus in der durchgreifenden Bedeutung der dem Oxydul oder dem Oxyd entsprechenden Sättigungscapacität. Die gegen den Wasserstoff oder die positiven Metalle als mehratomige Haloide wirkenden Liebig'schen Radicale machen sich gleichfalls geltend. Graham's Tricyan oder die als gemeinschaftliches Ganze wirkenden drei Cyanatome werden angenommen, doch nicht, wie es Graham that, als selbständiges Radical, sondern immer in der innigsten Verbindung mit dem

ebenso unerlässlich zum Radicale gehörenden einfachen oder verdoppelten Eisenatome; auch nicht so, wie es auch Erlenmeyer annimmt, dass keine anderen Verbindungsformen des Cyans vorkommen könnten. Die Tricyane gehören augenscheinlich nur den beiden am kräftigsten wirkenden Angriffspunkten des Metalles an. Endlich findet sich auch Bödecker's Auffassung in der meinigen wieder.

297. Uebrigens bieten uns diese Salze noch ein belehrendes Beispiel des nachtheiligen Einflusses der Aequivalentbezeichnung, mag sie übrigens von Berzelius oder von Gerhardt's Schule herrühren. Berzelius Atomformeln K^2FeCy^3 und K^3FeCy^6 gingen allmählich in die reinen Aequivalentformeln K^2FeCy^3 und $K^3Fe^2Cy^6$ über. Die Entdeckung einiger Doppelverbindungen des gelben Salzes, wie des Kaliumnatriumsalzes mit 3 K auf 1 Na, nöthigte zur Verdoppelung der Formel für das gelbe Salz. Man schrieb also $K^4Fe^2Cy^6$. Gerhardt's Aequivalente konnten nun erst vollständig ihren Dienst leisten. „Die Beziehungen der Ferricyanverbindungen zu den Ferrocyanverbindungen treten am Deutlichsten hervor, wenn man statt der atomistischen Formeln Aequivalentformeln schreibt: $Cy^6Fe^2K^4$ und $Cy^6fe^3K^3$ (statt $Cy^6Fe^2K^3$)" (Kekulé I, 328). Man hatte so endlich überall dieselbe Cyanmenge erhalten, Eisen und andere Metalle liessen nach geraden Aequivalenten (Fe^2K^4, Fe^4K^2, fe^3K^3, fe^3Fe^2K etc.) beliebig sich vertreten. Es waren somit die Formeln der beiden Eisenverbindungen etwa in derselben Weise verändert, wie die Formel der Schwefelsäure, als man der sauren Salze und Doppelsalze wegen, S^2O^6 statt SO^3 schrieb, bei Beibehaltung der Formel des Schwefelwasserstoffs HS, oder wie die der Kohlensäure zu C^2O^4, statt CO^2, wenn man dabei das Kohlenoxyd unverändert CO schreiben wollte. Will man mit Erlenmeyer diese Schreibweise consequent auf andere Metallverbindungen wie Cy^4Co^2, Cy^4Ni^2 u. s. w. anwenden, so ist schwierig einzusehen, warum man nicht derselben Consequenz wegen ebensowohl Cy^4Zn^2, Cy^4Hg^2 u. s. w. schreibt, oder warum man nicht ein für allemal die zweiatomigen Metallverbindungen und endlich, weil z. B. Sn^2O^2 für SnO unerlässlich das Si^2O^2 für SiO, dieses aber C^2O^2 für CO mit sich führt, auch die ähnlich zusammengesetzten Metalloidverbindungen aus dem chemischen Systeme auszuschliessen sich genöthigt findet.

298. Ich knüpfe hieran einige beiläufige Bemerkungen in Bezug auf das Verhalten des Jods zum gelben Blutlaugensalz.

Wenn man gelbes Blutlaugensalz als eine gepaarte Verbindung des zweiatomig wirkenden Eisens ansieht, so liegt es, bei Kenntniss der merkwürdigen Festigkeit dieser Verbindung, sehr nahe anzunehmen, dass sich die Sättigungscapacität des Metalls ohne Zersetzung des gepaarten Radicals durch zweckmässig angebrachte chemische Impulse erhöhen lassen werde. Selbst ohne Rücksicht auf die bekannte Einwirkung des Chlors, welche zur Entstehung

des rothen Salzes führt, war von vornherein deutlich, dass dieser Salzbilder zu kräftig wirkt, um nicht mit besonderer Leichtigkeit dem zusammengesetzten Radicale, wie stark negativ es auch functioniren möge, Kalium zu entziehen, und zu gleicher Zeit eine nicht beabsichtigte Zersetzung einzuleiten. Nur das Jod konnte hier einige Aussicht auf Erfolg bieten.

Diese Betrachtungen führten zu einigen Versuchen, die beim genaueren Achtgeben auf die schon vor längerer Zeit gewonnene Erfahrung allerdings ziemlich überflüssig gewesen wären.

Eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes nimmt sehr leicht zwei Atome Jod auf. Ich muss es noch ganz unentschieden lassen, ob hier die gesuchte Verbindung des vieratomigen Eisens:

$$\begin{matrix} & J \\ K^2.c.c.c & \\ & \overset{IV}{Fe} \\ K^2.c.c.c & \\ & J \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} K^2.c.c.c & \\ & \overset{IV}{Fe}J^2 \\ K^2.c.c.c & \end{matrix}$$

wirklich vorliege, oder nur eine von diesen schwierig zu erklärenden additiven Jodverbindungen, die wir hinnehmen müssen, ohne über die nähere Gruppirung der Atome für jetzt weiter zu grübeln. Die leichte Zersetzbarkeit könnte allerdings eine natürliche Folge der äusserst schwach hervortretenden Vieratomigkeit des Metalles sein. Dass z. B. bei Zusatz von HCl das Jod, wie es scheint vollständig, abgeschieden wird, könnte seine Ursache darin haben, dass der schwach positive Wasserstoff nicht mehr, wie das kräftig wirkende Kalium, das gehörige Gegengewicht gegen das stark negative Jodradical bilden kann und daher die Rückbildung des ursprünglichen Radicals veranlasst. Die Ausfällung des Jods durch Ammoniak in Form von Jodstickstoff kann ebenfalls auf die lose Vereinigung des Jods hindeuten. Aber die Versuche, welche ich über diese eigenthümliche Reaction bis jetzt angestellt habe, sind nicht vollständig genug um ein bestimmtes Urtheil über die wahre Constitution des entstehenden Körpers zu gestatten, ebenso wie die früher von Preuss und Smee erhaltenen Resultate noch Vieles unerklärt lassen. Doch möchte jedenfalls die Reaction eine neue Untersuchung verdienen. Zwar bemerkt Reindel (l. c. S. 144): „Die Wirkungen des Jods auf Ferrocyanüre, von denen Preuss erzählt (Ann. XXIX, 323), habe ich dabei nicht entdecken können; auch Gerdy hat schon nachgewiesen, dass K^4Cfy durch Jod keine Veränderung erleidet". Aber nicht nur wird das Jod sehr leicht und reichlich aufgenommen [etwas mehr als die Hälfte vom Gewichte des Salzes (37:64)], es lässt sich leicht zeigen, dass neben einer geringeren Menge von rothem Salze ein Körper entsteht, der wenigstens nicht mehr die Eigenschaften des gelben Blutlaugensalzes zu erkennen giebt, wenn auch dieses Salz sehr leicht wiederhergestellt wird und, wie es scheint, sogar bei freiwilligem Abdampfen unter Abscheidung von Jod wieder auftritt. So fällt z. B. Alkohol aus der concentrirten Lösung kein gelbes Salz, was kaum zu verstehen wäre, wenn es keine Veränderung erlitten hätte. Den von Preuss beschriebenen krystallisirbaren Körper $KJ + K^3(Cfy)^2$, also mit 1 At. Jod weniger

als nach obiger Formel, habe ich bis jetzt nicht erhalten, und kann mich also über die Berechtigung der Formel nicht äussern.

299. Zur weiteren Erläuterung meiner Auffassung der Metallcyanverbindungen mögen noch einige Beispiele angeführt werden.

Die am häufigsten untersuchten und am leichtesten zu erhaltenden Cyanverbindungen der Platinmetalle lassen sich nach Claus, der allgemeinen Natur der Metalle gemäss, in drei Gruppen vertheilen, nämlich:

$K.MCy^2$ oder $KCy + MCy$ (Pt und Pd),
$K^3.M^2Cy^6$ oder $3KCy + MCy^3$ (Ir und Rh) und
$K^2.MCy^3$ oder $2KCy + MCy$ (Os und Ru).

Das gewöhnliche Kaliumplatincyanür wäre also:

$$\begin{matrix} K.c.c \\ K.c.c \end{matrix} \overset{IV}{Pt}$$

Wir erkennen im Platodicyankalium das vollkommene Analogon von Reiset's Basis:

$$Pt \begin{matrix} a.a.Cl \\ a.a.Cl. \end{matrix}$$

Die Bindung des Stickstoffs bleibt auch hier bei zwei Atomen stehen. Wie zwei Angriffspunkte des vieratomigen Metalls (die z. B. in der Gros'schen Base hinzutretenden) gegen den positiv wirkenden Stickstoff indifferent sind, so scheinen sie auch das negative Cyan nicht binden zu können: $PtCy^4$ scheint nicht zu existiren. Das zum Beweise seiner Existenz gewöhnlich angeführte Salz $KCl + PtCy^2$ ist augenscheinlich eine der Gros'schen Base entsprechende Chlorverbindung:

$$\begin{matrix} & Cl \\ K.c.c & \\ K.c.c & \\ & Cl \end{matrix} \overset{IV}{Pt} \text{ oder } \begin{matrix} K.c.c \\ K.c.c \end{matrix} \overset{IV}{Pt}Cl^2.$$

Die beiden anderen Gruppen der Platinmetalle stehen den Metallen der Eisengruppe viel näher: Die Cyansalze entsprechen vollständig den eigentlichen Blutlaugensalzen. Der Regel nach werden 3 At. Cyan gebunden, $\overset{III}{R}{}^2$ wird ohne Schwierigkeit in $\overset{VI}{R}$ übergeführt.

Iridium und Rhodium, welche vorzüglich leicht mit combinirten Doppelatomen sechsatomig wirken, bilden auch mit besonderer Leichtigkeit Cyanverbindungen vom Typus des rothen Blutlaugensalzes, z. B.

$$\begin{matrix} \overset{I}{K}.c.c \\ \overset{I}{K}{}^2.c.c.c \\ \overset{I}{K}{}^2.c.c.c \\ \overset{I}{K}.c.c \end{matrix} \overset{VI}{Ir} c^2,$$

gleichwie das Iridium Ammoniakbasen giebt vom Typus des Roseokobaltiaks: $10NH^3.\overset{VI}{Jr}Cl^2.Cl^4$ (obiges Salz: $10NC.\overset{VI}{Jr}Cy^2.\overset{I}{K}^6$).

Beim Ruthenium und Osmium finden wir die Tricyanverbindungen der zweiatomig wirkenden Metalle wieder z. B.

$$\begin{matrix}K^2.c.c.c\\K^2.c.c.c\end{matrix}\overset{II}{Ru}.$$

Der besondere Einfluss der Vorliebe zur Bildung von Di- oder von Tricyanverbindungen tritt in der bekannten kupferrothen Sesquicyanverbindung des Platins vorzüglich deutlich hervor. Diese Verbindung ist auch deshalb von besonderem Interesse, weil sie, so weit wir wissen, das einzige Beispiel eines sechsatomig wirkenden Diplatins bildet. Das gewissermaassen Anormale in dieser Wirkungsart des Metalles möchte auch die ganz einzeln stehende Bildungsreaction dieser Verbindung weniger auffallend machen. Ist die Formel, was nicht zu bezweifeln sein möchte, wirklich $2KCy + Pt^2Cy^3$, so könnte man derselben folgenden rationellen Ausdruck geben:

$$\begin{matrix}K.c.c\\K.c.c\\K.c.c\\K.c.c\end{matrix}\overset{VI}{Pt}c^2.$$

Weil wir die gleichzeitig entstehenden Zersetzungsproducte des Cyanürsalzes nicht kennen, ist es noch zu früh eine Reactionsformel aufzustellen. Dass ein Atom des Salzes zwei anderen, zu dem neuen Ganzen zusammentretenden Atomen das fehlende Cy^2 liefert, scheint jedenfalls ausser Zweifel zu sein.

Besonders erwähnenswerth sind ferner die Kupferverbindungen, weil sie uns das einzige, bisher bekannte Beispiel einer Tetracyanverbindung liefern. Auffallend ist übrigens das entschieden vorwaltende Auftreten in Doppelatomen des zweiatomigen Metalls. Es wären $KCy + Cu^2Cy$, $Cu^2Cy + CuCy$, $3KCy + Cu^2Cy$:

$$\begin{matrix}K.Cy.Cy\\K.Cy.Cy\end{matrix}\overset{II}{Cu},\qquad Cu\begin{matrix}c.c\\c.c\end{matrix}\overset{II}{Cu},\qquad \begin{matrix}K^3.c.c.c.c\\K^3.c.c.c.c\end{matrix}\overset{II}{Cu}.$$

Das Tetracyan muss natürlich vieratomig wirken.

Es mögen endlich einige Cyanverbindungen von Metallen der Wasserstoffgruppe beispielsweise angeführt werden. Das Kaliumcyansilber wird:

$$KCy + AgCy = \overset{I}{K}.Cy.Cy.Ag,$$

ebenso die entsprechende Cyanürverbindung des Goldes:

$$KCy + AuCy = K.Cy.Cy.Au,$$

endlich das Goldcyanidsalz:

$$KCy + AuCy^3 = K.Cy.\overset{Cy}{\underset{Cy}{Cy}}.Au \text{ oder } K.\widehat{Cy.Cy}.\overset{III}{Au}Cy^2.$$

Wie beim Platin auch in der vieratomigen Verbindung nur zwei Verwandtschaftseinheiten Stickstoff binden, so zeigt sich im drei-

atomigen Golde nur die eine dem Oxydul entsprechende Verwandtschaftseinheit fähig, das doppelt wirkende Dicyan zu binden.

300. Wir haben durch diesen Ueberblick die Chemie des Stickstoffs und die wechselnden Verbindungsgesetze dieses Elementes einigermaassen kennen gelernt. Aus dem chemischen Verhalten des einzeln wirkenden Stickstoffatoms haben wir Schlussfolgerungen ziehen können in Bezug auf die electrochemische Natur seines Atomes, die sich auf andere Elemente, je nach ihrer Art, ausdehnen liessen. Der Stickstoff diente uns als Typus für die radicalbildenden Elemente. Unter den verschiedenen Verbindungsformen, in welchen er an sich selbst gebunden auftreten kann, hat eine unsere Aufmerksamkeit ganz besonders in Anspruch genommen. Wir sahen das fünfatomig wirkende Element vorzüglich gern Radicale bilden; wir sahen es, gleichwie zur Hebung der positiven oder negativen Kraft des Radicales, in erster Hand an ein mehratomiges Metall gebunden, in zwei oder mehreren als gemeinschaftliches Ganze wirkenden Atomen auftreten. Es ist wahrscheinlich, dass auch anderen Elementen, welche mit Wasserstoff oder Sauerstoff vereinigt ebenfalls zusammengesetzte Radicale zur Sättigung der einfach wirkenden Radicale erzeugen, diese beim Stickstoff so entschieden hervortretende Fähigkeit sich selbst zu binden zu Gebote stehe. Wir müssen die Erfahrungen, die wir am Stickstoff gemacht haben, auch auf andere Elemente anwenden und unsere Schlussfolgerungen auf das ganze Gebiet der Chemie ausdehnen können.

301. Das Cyan NC ist von Alters her als negatives Radical mit den s. g. Salzbildern oder Haloiden zusammengestellt. Wie diese bildet es mit Wasserstoff eine Säure, mit Metallen neutrale Salze; KCy ist isomorph mit KCl, das Chlorsilber wiederholt sich im Cyansilber AgCy. Aber die Analogie bleibt hierbei nicht stehen. Wie sich die verschiedenen Cyanmetalle mit unverkennbarer Begierde mit einander verbinden, so verbinden sich auch die einfachen Chlorsalze. Es giebt keine Möglichkeit die Haloiddoppelsalze zu erklären, wenn wir nicht auch bei diesen gut charakterisirten Verbindungen dieselben Verbindungsgesetze voraussetzen, wie bei den, nach den jetzt herrschenden Ansichten, leichter zu erklärenden Doppelverbindungen des Cyans. Wenn wir also die Ergebnisse unserer oben angestellten Untersuchung über die mehr oder minder innig verbundenen Cyanmetalle auch auf die Chlordoppelsalze in

Anwendung bringen, so müssen wir ohne Weiteres annehmen, dass in diesen das eine Chloratom das andere binde, wie in jenen Cyan, an Cyan gebunden, hervortritt.

Betrachten wir z. B. das Kaliumplatinchlorür $KCl + PtCl$. Wie wir die früher molecular aufgefassten Verbindungen $CaO + HO$, $KO + NO^5$, $Fe + Fe$, $C^2H^3 + C^2O^3$, $KCy + PtCy$ u. s. w. jetzt, eine jede in ihrer Art, atomistisch zu erklären suchen, so können wir auch hier ebenso wenig die Frage unbeantwortet lassen, woher das Verbindungsstreben der beiden gesättigten Molecule kommt und warum sie, in Verbindung gebracht, mit so besonderer Stärke an einander haften bleiben.

Auch hier können wir nur in der Sättigungscapacität der Grundstoffe die letzte Ursache dieses Verhaltens suchen. Bei Annahme der typischen Atomigkeit wäre es vergebliche Mühe auf diesem oder einem anderen Wege danach zu forschen. Diese Auffassung ist hier, wie in so manchen anderen Fällen, von vornherein unmöglich.

Geben wir aber zu, dass das Chlor ebensowohl wie der Stickstoff mehratomig wirkt, so finden wir in der oben angedeuteten, gegenseitigen Bindung der Atome die genügende Erklärung des Vereinigtseins der beiden Glieder.

Das Kaliumplatinchlorür wäre also eine gepaarte Verbindung: $K.Cl\frown Cl.Pt$, oder nach Atomen:

$$\begin{matrix} K.Cl\frown Cl \\ K.Cl\frown Cl \end{matrix} Pt,$$

der Cyanverbindung:

$$\begin{matrix} K.Cy\frown Cy \\ K.Cy\frown Cy \end{matrix} Pt$$

vollständig entsprechend. Es wäre in Allem nur eine neue Variation desselben Themas. Wie $PtCy^4$ als negatives Radical gegen K^2 auftritt, so liesse sich auch $PtCl^4$ als selbständig wirkendes Radical betrachten. Wie Cy, um sich selbst zu binden, in erster Hand an Platin oder ein anderes ähnlich wirkendes Metall gebunden sein muss, so setzt auch das gepaarte ClCl dieselbe Bedingung voraus. Wie 2Cy kräftiger negativ wirken als das einzeln stehende Atom, so muss sich auch von vornherein annehmen lassen, dass die 2 vereinigten Cl noch kräftiger wirken, als das eine Chloratom. Es bleibt der einzige Unterschied, dass hier ein zusammengesetztes,

einatomiges Radical, dort ein nach gewöhnlicher Auffassung ebenso unbedingt einatomiges Element sich selbst bindet.

Nach unserer im Vorigen gelieferten Auseinandersetzung des Sättigungsbegriffes lässt sich die gegenseitige Bindung zweier Chloratome leicht erklären.

Wir haben uns den atomistischen Bau des s. g. freien Chlors bildlich vorgestellt durch das allgemeine graphische Zeichen: , können aber der Einfachheit wegen und aus anderen Gründen hier bei der Dreiatomigkeit stehen bleiben. Wir denken uns nun eine einfache Verschiebung der Atome; muss als Ganzes zweiatomig wirken. Die Atome, als einzeln wirkend einatomig aufgefasst, haben sich auch hier ohne Verlust ihrer Sättigungscapacität an einander gebunden.

302. Aber die Kenntniss der Sättigungscapacität reicht an und für sich nicht hin, um den Gegenstand vollständig aufzuklären. Weil sie selbst auf dem electrochemischen Gegensatze beruht, muss auch dieser berücksichtigt werden.

Es lässt sich der bemerkenswerthe Umstand schwierig übersehen, dass eigentlich nur die electrochemisch verschiedenen Haloidsalze mit einander zu Doppelsalzen zusammentreten, und dass im Zusammenhange damit in einer sehr grossen Zahl von Fällen nur die Doppelsalze mit Alkalimetallen dargestellt worden sind, oder dargestellt werden können. Je grösser der Unterschied ist zwischen den beiden an die Chloratome gebundenen Metallen, desto inniger ist die gegenseitige Bindung, desto leichter entstehen die Doppelsalze.

Es heisst wieder eine unverkennbare Thatsache nur mit anderen Worten ausdrücken, wenn wir hieraus den Schluss ziehen, dass der Complex zweier Chloratome ebenso entschieden polar wirkt, wie das einzelne, an Sauerstoff gebundene Chloratom in den Amphidsäuren des Chlors. Gehen wir auch hier von einem einzelnen Chloratome aus, so könnte es auch heissen, dass das zweite daran sich bindende Chloratom in dieselbe Rolle spiele und denselben Einfluss zum Behaupten der höheren Sättigungscapacität ausübe, wie der Sauerstoff im Chlorigsäureradical . Der einzige, aber sehr wichtige Unterschied ist das im ersteren Falle nothwendige Vorhandensein eines relativ negativen, nach der Regel

mehratomigen Metalls, welches wie das Platin in Reiset's Basis, wie das Eisen in Blutlaugensalze die unentbehrliche Grundlage oder das erste Anfangsglied des als Ganzes wirkenden Radicals abgiebt. Je inniger dieses Element an und für sich das Chlor bindet, desto fester ist auch der Zusammenhang zwischen den beiden, durch seine Vermittelung einander bindenden Chloratomen, desto entschiedener treten die Eigenschaften als zusammengesetztes, negatives Radical hervor. Allerdings dieses nur, in so weit das entgegengesetzt wirkende positive Metall hinreichend kräftig ist, um das gehörige Gegengewicht zu bilden und zugleich auch seinerseits dem ganzen Complex Festigkeit zu verleihen.

303. Die Sättigungscapacität des in dieser Weise entstandenen negativen Radicals beruht natürlich auf der Zahl der an das mehratomige Metall gebundenen doppelt wirkenden Chloratome. Wenn nun, was oft eintreffen muss, dadurch nicht das ganze Sättigungsvermögen des Metalls in Anspruch genommen ist, so kann ausserdem in gewöhnlicher Weise, einfach wirkendes Chlor sich damit vereinigt finden, ganz so wie die beiden Chloratome in der Gros'schen Base und der entsprechenden Cyanverbindung, wie die zwei Cyanatome im rothen Blutlaugensalze gebunden sind. Dieser Theil des ganzen Chlorgehaltes gehört nicht minder dem Radicale an, aber nimmt natürlich eine ganz andere Stellung ein, als die als Binder dienenden Doppelatome. Es ist z. B. ihre Beziehung zum positiven Metalle weniger unmittelbar. Diese zwei Chloratome der Gros'schen Base konnten zum Radical geführt werden, sie waren gebunden, obgleich sie zum Schwächen der positiven Kraft des Radicals beitragen mussten. Es liessen sich Fälle finden, wo die Stickstoffatome mit so besonderer Festigkeit gebunden waren, dass sich die höhere Sättigungscapacität des Metalls sogar durch Aufnahme von Haloiden geltend machen konnte. Hier ist dagegen das Verhalten umgekehrt. Die hinzutretenden Chloratome müssen zur Stärkung des Radicals, zur Hebung seines Vermögens den extraradicalen Theil zu binden, wesentlich beitragen. Sie können deshalb mit vollem Recht zum näheren (statt in jenem Falle zum entfernteren) Radicale geführt werden. Es lässt sich also hieraus als nothwendige Consequenz die theoretische Folgerung ziehen, dass ein an Chlor gebundenes Metall, das sich auf einer höheren Sättigungsstufe befindet, besonders leicht einen Theil der ganzen Chlor-

menge zur Doppelwirkung mit dem Chlorgehalte eines positiven Metalles veranlassen müsse; und umgekehrt, dass ein Metall von gelegentlich niederer Sättigungscapacität besonders dann zur Aufnahme eines Chlorgehaltes, welcher eine höhere Sättigungsstufe voraussetzt, müsse erregt werden können, wenn Kalium oder ähnlich wirkende positive Metalle durch Vermittelung des doppelt wirkenden Chlors in Voraus gebunden sind. Jenes wissen wir schon aus der Erfahrung, dieses lässt sich vielleicht noch nachweisen.

Man kann einwenden, dass eben von den höchsten Chlorverbindungen Doppelsalze meist fehlen, muss aber dabei einen sehr wichtigen Umstand bemerken. Wenn die Sauerstoffverbindungen, welche diesen höheren Chloriden entsprechen, wie es Regel ist, als entschiedene Säuren wirken, so tritt eine Zersetzung durch Wasser äusserst leicht ein. Leider steht uns überhaupt kein anderes Lösungsmittel zu Gebote.

304. Lassen wir Chlor auf Kaliumplatinchlorür einwirken, oder einfacher, vermischen wir Chlorkalium mit Platinchlorid, so erhalten wir ein Doppelsalz der in Rede stehenden Art, dessen Radical durch Bindung der höchst möglichen Chlormenge sich weiter verstärkt hat. Das Salz wäre atomistisch:

$$\begin{matrix} & Cl & \\ K.Cl.Cl & & \\ & Pt & \\ K.Cl.Cl & & \\ & Cl & \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl \end{matrix} \overset{IV}{Pt}Cl^2$$

Der Typus der Gros'schen Base wiederholt sich in der reinen Chlorverbindung, wie das Chlorürdoppelsalz Reiset's Basis entspricht.

Lassen wir das stark positive Radical dieser letztgenannten Base im Platinchlorürsalze als Vertreter des Kaliums (mit anderen Worten: das negative Radical des Chlorsalzes als Vertreter des Chlors in Reiset's Salz) auftreten, so erhalten wir das auffallend beständige s. g. grüne Salz von Magnus:

$$\overset{II}{Pt}\begin{matrix} a.a.Cl.Cl \\ a.a.Cl.Cl \end{matrix}\overset{II}{Pt}.$$

Leiten wir Chlor über dieses Salz, so verstärkt sich anfangs das negative Radical:

$$\overset{II}{Pt}\begin{matrix} a.a.Cl.Cl \\ a.a.Cl.Cl \end{matrix}\overset{IV}{Pt}Cl^2,$$

bis endlich auch die Chloratome auf der positiven Seite aufgenommen werden müssen unter Entstehung der in gleicher Weise combinirten Verbindung des Gros'schen und Chloridsalzradicales:

$$\overset{IV}{Pt}Cl^2\begin{matrix} a.a.Cl.Cl \\ a.a.Cl.Cl \end{matrix}\overset{IV}{Pt}Cl^2.$$

Die grosse Verwandtschaft des Chlorkaliums zum Platinchlorid, völlig vergleichbar mit derjenigen der starken Basen zu den starken Säuren, ist hinreichend bekannt. Sogar kaustisches Kali bildet mit Platinchlorid das Doppelsalz. Dieses Chlorid lässt sich mit Recht als eine starke Chlorosäure bezeichnen.

305. Wir werfen einen Blick auf die Zusammensetzung der Haloiddoppelsalze, und beginnen mit den zweiatomigen Metallen. In den meisten Fällen kehrt die Formel des Platinchlorürsalzes wieder; z. B.

$$\begin{matrix}K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl\end{matrix}\overset{II}{Cu} \quad \begin{matrix}K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl\end{matrix}Zn \quad \begin{matrix}K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl\end{matrix}Sn \text{ u. s. w.}$$

Seltener kommt es vor, dass nur das eine Chloratom doppeltwirkend eingeht. Magnesium, Mangan, Nickel und Kobalt geben Verbindungen nach der allgemeinen Formel:

$$K.\widehat{Cl.Cl}.\overset{II}{R}Cl$$

Es lässt sich kaum verkennen, dass es die vorzüglich positiven Metalle sind, welche diese Verstärkung des negativen Radicales in Anspruch nehmen müssen.

Von den noch stärker positiven Metallen, Barium und Calcium, finde ich keine Doppelsalze mit Kalium beschrieben.

Das rücksichtlich der Haloide sehr verbindungsfähige Quecksilber bildet beide Arten von Salzen und ausserdem mehrere in verschiedener Weise combinirte, wie z. B. das s. g. Chlorkaliumquecksilbercyanid:

$$K.\widehat{Cy.Cy}.HgCl$$

(eher also Cyankaliumquecksilberchlorid), das Natriumchlorsalz:

$$\begin{matrix}Na.Cy.Cy \\ Na.Cl.Cl\end{matrix}Hg$$

und endlich das eigenthümliche, quecksilberreiche Salz KCl + 4HgCl, ohne Frage nur eine weiter sich verlängernde Kette:

$$K.\widehat{ClCl}.\overset{II}{Hg}.\widehat{ClCl}.\overset{II}{Hg}Cl \text{ u. s. w.}$$

Die wenigen, entschieden vieratomig wirkenden Metalle folgen dem Typus des Platinchlorides, z. B.:

$$\begin{matrix}K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl\end{matrix}\overset{IV}{Sn}Cl^2 \qquad \begin{matrix}K.\widehat{Fl.Fl} \\ K.\widehat{Fl.Fl}\end{matrix}SiFl^2 \text{ u. s. w.}$$

Die in combinirten Atomen sechsatomig wirkenden Metalle $\overset{VI}{R}$ bilden Verbindungen mit 2, 4 oder 6 Doppelatomen des Haloides, oder geben 2-, 4- oder 6-basische Haloidamphidsäuren:

$$\begin{matrix}K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl\end{matrix}\overset{VI}{Al}Cl^4; \quad \begin{matrix}K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl\end{matrix}\overset{VI}{Fe}Cl^2; \quad \begin{matrix}Na.Cl.Cl \\ Na.Cl.Cl \\ Na.Cl.Cl \\ Na.Cl.Cl \\ Na.Cl.Cl \\ Na.Cl.Cl\end{matrix}\overset{VI}{Jr}$$

Nur das gewaltig negative Fluor scheint mit entschiedener positiven Metallen, wie Fe, Verbindungen der letzten Zusammensetzungsart zu geben. Schon das vierbasische Eisensalz, welches $FeCl^2$ als näheres Radical hält (vgl. das Diplatincyansalz), ist sehr unbeständig. Desselben Baues wie das zweibasische Aluminiumsalz sind auch die Haloidsalze des Urans, z. B.

$$\begin{matrix} K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl \end{matrix} \overset{VI}{U}rO^2.$$

Nur ist das nähere Radical hier auffallend beständig und mit den zweiatomigen $\overset{II}{R}$ in jeder Beziehung zu vergleichen.*)

306. Für die Doppelsalze der **einatomigen** Metalle lässt sich von vornherein nur eine Formel annehmen, oder K.Cl.Cl.R. Es stehen mir in Bezug auf die Chlorverbindungen keine bestimmte Angaben zu Gebote.

Um so mehr ist eine wechselnde Zusammensetzung bei den **drei- und fünfatomigen** Metallen möglich. So kennt man zwei Wismuth- und Antimonverbindungen, wie:

$$\begin{matrix} K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl \end{matrix} \overset{III}{Sb}Cl \text{ und } \begin{matrix} K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl \\ K.Cl.Cl \end{matrix} \overset{III}{Sb}.$$

Es scheint zweifellos, dass sich auch die dritte Verbindung: $K.Cl.Cl.SbCl^2$ darstellen lassen wird, entsprechend dem Goldsalze $K.Cl.Cl.AuCl^2$ (vgl. $K.Cy.Cy.AuCy^2$).

Von Haloidsalzen der **fünfatomigen** Metalle kennen wir bis jetzt nur einige mit Fluor, z. B.

$$K.Fl.Fl.SbFl^4; \quad \begin{matrix} K.Fl.Fl \\ K.Fl.Fl \end{matrix} \overset{V}{N}bFl^3.$$

In diesen Verbindungen, gleichwie in den entsprechenden der sechsatomigen Metalle, ist das Fluor des näheren Radicals wiederholt ganz oder theilweise durch Sauerstoff vertreten, wie:

$$\begin{matrix} K.Fl.Fl \\ K.Fl.Fl \end{matrix} \overset{V}{N}bOFl, \quad \begin{matrix} K.Fl.Fl \\ K.Fl.Fl \end{matrix} \overset{VI}{W}O^2.$$

Auch bei diesen Verbindungen herrschen augenscheinlich bestimmte Gesetze. Auch bei den Haloidamphidsäuren kann von einer gewissen **Sättigungscapacität** gesprochen werden.

307. Wir haben bisher in Folge des allgemeinen Ganges unserer Betrachtungen die doppelten Haloidverbindungen nur mit den Cyanverbindungen verglichen. Das letzte Beispiel deutet auf eine Analogie in anderer Richtung hin, die nicht weniger beachtenswerth ist.

*) Nach der Formel $K.Cl.Cl.\overset{III}{U}rO$ wäre es mit dem einatomigen $\overset{I}{R}$ zu vergleichen (s. S. 168).

Die Haloiddoppelsalze entsprechen vollständig den eigentlichen Amphidsalzen, oder die in Doppelatomen wirkenden Haloide spielen durchaus dieselbe chemische Rolle, wie die wahren Amphide.

Benutzen wir, der Kürze wegen, zur Bezeichnung der gepaarten Chloratome den Doppelstrich von Berzelius, so tritt die Uebereinstimmung noch augenfälliger hervor. Wir vergleichen z. B.:

Verbindungen von vieratomigen Elementen:

$\overset{I}{K}^2.\overset{II}{Cl}^2.\overset{IV}{Sn}Cl^2$; $\overset{I}{K}^2.\overset{II}{Fl}^2.\overset{IV}{Si}Fl^2$ $\overset{I}{K}^2.\overset{II}{O}^2.\overset{IV}{Sn}O$; $\overset{I}{K}^2.O^2.\overset{IV}{C}O$; $\overset{I}{K}^2.O^2.\overset{IV}{S}O$

Von sechsatomigen:

$K^2.Cl^2.\overset{VI}{Al}Cl^4$; $K^2.Fl^2.\overset{VI}{W}O^2$ $\overset{II}{Mg}.O^2.\overset{VI}{Al}O^2$; $K^2.O^2.\overset{VI}{W}O^2$; $K^2.O^2.\overset{VI}{S}O^2$

Von dreiatomigen:

$K.Cl.\overset{III}{Au}Cl^2$ $K.O.\overset{III}{Au}O$; $K.O.\overset{III}{N}O$

$K^2.Cl^2.\overset{III}{Sb}Cl$; $K^2.Cl^2.\overset{III}{Bi}Cl$ $K^4.O^4.\overset{III}{As}^2O$.

Bei der arsenigen Säure sehen wir keine andere Möglichkeit, den Eintritt des Sauerstoffs in diese Verbindungsform zu erklären, als durch Verdoppelung der Formel. Die Säure wird also vier- statt zweibasisch.

Von fünfatomigen Elementen:

$K.Fl.SbFl^4$; $K.Fl.SbOFl^2$ $K.O.SbO^2$; $K.O.PO^2$

$K^2.Fl^2.\overset{V}{N}bFl^3$; $K^2.Fl^2.NbOFl$ $K^4.O^4.\overset{V}{Sb}^2O^3$; $K^4.O^4.\overset{V}{P}^2O^3$.

Es ist augenscheinlich das Verhältniss hier dasselbe, wie im vorigen Falle.

Wie wir das amphogene Sauerstoffatom, seiner entschieden polaren Wirkung wegen, durch das graphische Zeichen $\overset{-\,+}{\circ\!\circ}$ bezeichnet haben, so lässt sich mit noch grösserem Rechte das doppelt wirkende Cl in derselben Weise bezeichnen. Die beiden Glieder, deren Zusammenhang durch Cl vermittelt wird, müssen noch unbedingter electrochemisch verschieden sein.

In sämmtlichen obigen Fällen tritt übereinstimmend ein sauerstoff- oder chlor- (fluor-) haltiger Körper als **näheres Radical** hervor. Die negative Kraft des O oder Cl bindenden Elementes bedarf einer Stärkung. Die Verbindungsformen, welche auf der einen oder anderen Seite mehr oder minder vollständig zu fehlen scheinen, deuten auch darauf hin, dass Cl, wie von vornherein zu erwarten, stärker negativ wirke als das amphogene O. Ob z. B. Doppeloxyde der Formel $K^2.O^2.\overset{II}{R}$, entsprechend den Haloidsalzen $\overset{I}{K}^2.Cl^2.\overset{II}{R}$ wirklich existiren, muss bis auf Weiteres dahingestellt bleiben. Zinkoxyd- und Cadmiumoxydkali möchten vielleicht, wie

das Uranoxydkali $\overset{\text{I}}{K}^2.O^2.(UrO^2)^2O$, eher der Verbindungsform $K.Cl.\overset{\text{II}}{R}Cl$ entsprechen. Ebenso scheinen die Analoga der stark basischen $\overset{\text{I}}{K}^6.Fl^6.Fe$, $\overset{\text{I}}{K}^6.Cl^6.Jr$ nicht vorhanden zu sein, auch nicht in den überhaupt am leichtesten zu erhaltenden Hydraten, $H^6.O^6.Fe$ u. s. w.*) Die einbasischen Salze der fünfatomigen Elemente (wie der Salpeter $K.O.\overset{\text{V}}{N}O^2$), worin die höchst mögliche Sauerstoffmenge dem näheren Radicale angehört, scheinen im Gegentheil auf der Haloidseite meistens zu fehlen. So enthält der Niobit die einbasische Niobsäure: $Fe.O^2.2NbO^2$, während das Fluorsalz $K.Fl.NbFl^4$ sich wie es scheint nicht darstellen lässt.

308. Nach obiger Auffassung der Haloiddoppelsalze, die sich als einfache Consequenz aus dem Vergleiche mit den Verbindungsformen anderer Elemente derselben Hauptgruppe ergeben hat, wäre die gewöhnlich angenommene scharfe Grenzscheide zwischen Haloiden und Amphiden nicht mehr da. Die allmählichen Uebergänge wären auch hier aufzufinden, und der einzige wahre Unterschied nur darin zu suchen, dass die salzbildenden negativen Elemente, entweder mehr oder minder entschieden in jedem Falle, oder nur bei gewissen Gelegenheiten zweiatomig wirken. Berzelius Doppelatome des Chlors, Broms u. s. w. würden also, obgleich in viel beschränkterem Maasse als vormals, wiederum zur Geltung kommen. Die früher (S. 210) beiläufig hingeworfene Frage, ob das Fluor eher als Amphid oder Haloid, als zwei- oder einatomiges Element aufgefasst werden muss, erledigt sich jetzt von selbst. Dieses Element bildet das unverkennbare Uebergangsglied zwischen dem ganz entschieden zweiatomigen Sauerstoff und dem vorwaltend einatomig wirkenden Chlor, d. h. es zeigt weit bestimmter als Chlor das Vermögen sich selbst zu binden und somit als bindendes Glied von zwei electrochemisch entgegengesetzten Radicalen zu functioniren.

So giebt das Fluor bekanntlich sehr leicht saure Alkalisalze, $K.Fl.H$ etc., entsprechend den Hydraten $K.O.H$, während das doppeltwirkende Chlor, gleichwie die sich paarenden Stickstoffatome, die

*) Das Eisenoxydhydrat und ähnliche Metalloxydhydrate sind doch augenscheinlich ganz anderer Art als die fraglichen Alkalisalze, d. h. der Wasserstoff vertritt das Säureradical. Die Formel muss also: $Fe.O^6.H^6$ geschrieben werden. Fe wirkt normal als 6-säuriges Basenradical, nur ganz ausnahmsweise als 6-basisches Säureradical (mit Fl).

Gegenwart eines mit besonderer Stärke gebundenen Metalles vorauszusetzen scheint.

Dieser Unterschied zwischen Fl und Cl musste früh bemerkt werden. So erinnern wir uns, dass Berzelius sogar das so einfach zusammengesetzte saure Fluorkalium in dieselbe Classe mit dem Kieselfluorkalium und den Blutlaugensalzen, d. h. zu den **gepaarten Körpern** zählte. Wir hätten natürlich, statt der Cyanverbindungen, auch diesen besonderen Fall einer schon nach älterer Auffassung gepaarten Haloidverbindung K.Fl͡Fl.H zum Ausgangspunkt für unsere Beweisführung wählen können. Um diese Paarungsformel rationell zu erklären, würden wir uns genöthigt gefunden haben, die Mehratomigkeit und das Sichselbstbinden des Fluors anzunehmen.

309. In meiner früher erwähnten, in schwedischer Sprache publicirten Arbeit hatte ich es noch nicht gewagt, mit der in der electrochemischen Schule allgemein herrschenden Auffassung vollständig zu brechen und, wie ich es jetzt ohne Bedenken gethan habe, ohne Weiteres zu Berzelius Atomzeichen H = 1, O = 16 etc. zurückzukehren. Ich fand indess eben in den oben berührten Verhältnissen auch einen rein factischen Grund für das Beharren bei den in späterer Zeit aus der Aequivalentlehre entstandenen Zeichen H, Θ etc. So hiess es z. B. S. 206 gelegentlich des Vergleiches zwischen Haloiden und Amphiden: „Streng genommen, würden wir also beim Versuche, die Basicität der Combustoren zu bestimmen, kaum weiter gelangen können, als zum Feststellen des mehr oder minder deutlichen Hervortretens derselben für alle gemeinschaftlichen Eigenschaft. Der Sauerstoff scheint also immer mit zwei combinirten einfachen Atomen oder immer als Amphid aufzutreten, das Fluor in den meisten Fällen, das Chlor weit seltener u. s. w. Weil nun dem zu Folge der Sauerstoff als zweiatomiges Element aufgefasst und in jedem Falle das Vorhandensein zweier einfachen Atome, wenn auch normal zusammengeschlossen, vorausgesetzt werden müsste, so möchte es seine Berechtigung haben, das chemische Symbol Θ dem Gerhardt'schen O vorzuziehen und also darin mehr als ein blosses Uebergangszeichen, bis die Ansicht von der Zweiatomigkeit des Sauerstoffs allgemein anerkannt wird, zu sehen.“ Das Zeichen Θ schloss die Möglichkeit ein, die Sauerstoffatome frei wirken zu lassen. Weil mir noch jetzt kein einziger Fall bekannt ist, wo wir zur Annahme eines einatomig wirkenden Sauerstoffs genöthigt oder auch nur berechtigt sind, so muss es viel zweckmässiger erscheinen, mit Berzelius den Sauerstoff als die ein für allemal gegebene Einheit seiner Gruppe anzunehmen und demgemäss auch die von ihm eingeführte Bezeichnungsweise O, Cl zu benutzen. Der Doppelstrich kommt also nur dann vor, wo es nicht zu bezweifeln ist, dass die zwei einander bindenden Atome auch wirklich getrennt auftreten können.

310. Ich habe schon bemerkt, dass die einseitig typische Auffassung einen jeden Versuch, die Haloiddoppelsalze zu erklären, ganz aufgeben muss. Diese zahlreichen Salze erscheinen nur als neue Beispiele der ganz regellosen ad-

ditionellen Zusammenlagerungen gesättigter Molecule. Bei Annahme der wechselnden Atomigkeit sind wiederum zwei Auswege möglich, nämlich theils der von mir befolgte, theils die Annahme einer sehr gesteigerten Sättigungscapacität des beziehungsweise negativen Metalles. Natürlich ist man auf den letzteren Ausweg allein beschränkt, so lange man sich noch bedenkt, die Mehratomigkeit auch den Haloiden zuzuerkennen. So heisst es z. B. bei Wurtz gelegentlich der freilich sehr wahrscheinlichen Idee, dass die s. g. Molecularattraction keine andere Ursache haben könne, als die Existenz von nicht gesättigten Affinitäten der mehratomigen Elemente: „Ainsi, pour prendre un exemple, en supposant que le chlorure double de platine et de potassium, $PtCl^4 + 2KCl$, soit une telle combinaison de molécule à molécule, comment nous rendre compte de sa formation, si ce n'est en admettant que dans la molécule de chlorure de platine $PtCl^4$ il réside encore 4 affinités qui sont satisfaites par le chlorure de potassium? et ces affinités, ce n'est pas le chlore qui peut les apporter à la molécule, c'est donc le platine" (Phil. de chim. pag. 68).

Ich glaube, es hiesse den Wechsel der Sättigungscapacität zu weit treiben, wenn man diese Ansicht consequent durchführen wollte. Sie ist aber auch vollkommen überflüssig, wenn man nicht mehr bei der ausnahmslosen Einatomigkeit der Haloide stehen bleibt.

Es freut mich zu sehen, dass schon jetzt auch in Wurtz Schule die bei der Entstehung der Haloiddoppelsalze wirkenden Affinitäten den Haloiden selbst angerechnet werden. So wird in Naquet's „Principes de Chimie" 1867, einer Arbeit, in welcher die atomistischen Grundsätze mit ungewöhnlicher Consequenz durchgeführt sind, die Ansicht ausgesprochen, dass die Dreiatomigkeit des Jods (jetzt wegen des essigsauren Jods von Schützenberger ohne Bedenken angenommen) zur einfachen Erklärung der Doppeljodide dienen könne, und dass in ähnlicher Weise wahrscheinlich auch die übrigen Salzbilder Cl, Br, Fl in ihren Doppelverbindungen dreiatomig wirken, „bien que ces corps soient monovalents dans tous les cas sûrement connus" (l. c. S. 61).

Die erste Bedingung meiner Auffassung, die **Mehratomigkeit der Haloide**, ist also zugegeben. Nichts desto weniger ist die Auffassung von Naquet bezüglich des inneren Baues der Haloiddoppelsalze eine wesentlich andere. Das beispielsweise angeführte Kaliumquecksilberjodid $2KJ + HgJ^2$ wird nämlich graphisch in folgender Weise bezeichnet:

[graphische Formel],

also in gewöhnlichen Formeln: $\overset{''}{Hg}.\overset{\frown}{J.J}.\overset{\frown}{J.J}.K^2$, während meine Formel $\begin{matrix} K.\overset{\frown}{J.J} \\ K.\overset{\frown}{J.J} \end{matrix}\overset{''}{Hg}$ graphisch folgenden Ausdruck erhält:

[graphische Formel].

Nehmen wir Naquet's Formel als die wahrscheinlich richtige an, so geben wir damit die augenscheinliche Analogie mit den Amphidsalzen, den Doppel-

cyaniden, den Metallammoniaken ein für allemal verloren. Die ganze Ansicht wird nur eine vereinzelt stehende Hypothese, die man annehmen muss, weil keine bessere da ist, nicht eine Folgerung, welche in einer ganzen Reihe von Thatsachen ihre Stütze findet.

311. Meine Auffassung darf nicht gedeutet werden, als schlösse sie das Aneinanderbinden von drei oder mehr Haloidatomen von vornherein aus. Im Bestreben, das thatsächlich Gegebene auf möglichst einfache Weise zu erklären, nehme ich keinen Anstand, ein dreiatomig wirkendes Cl^3 oder J^3 in den seltenen Fällen zuzugeben, in denen uns die Erfahrung zur Annahme eines solchen nöthigt. Wie ich im Vorigen eine Verbindung des Kupfercomplexes Cu mit dem sonst so selten vorkommenden Tetracyan angenommen habe, so muss auch in den dem Kupferoxydul entsprechenden Haloidverbindungen das Vorhandensein des eben so seltenen Trichlors angenommen werden. 2KCl+CuCl wird nämlich

$$\begin{matrix} \overset{\prime}{K^2}.\mathrm{Cl}\frown\mathrm{Cl}\frown\mathrm{Cl} \\ \overset{\prime}{K^2}.\mathrm{Cl}\frown\mathrm{Cl}\frown\mathrm{Cl} \end{matrix} \overset{\prime\prime}{\mathrm{Cu}}$$

und entspricht dem Blutlaugensalze:

$$\begin{matrix} K^2.\mathrm{Cy}.\mathrm{Cy}.\mathrm{Cy} \\ K^2.\mathrm{Cy}.\mathrm{Cy}.\mathrm{Cy} \end{matrix} \overset{\prime\prime}{\mathrm{Fe}} .$$

Das Auftreten dieser mehrfach combinirten Haloidatome ist eine Eigenthümlichkeit der mehratomigen Metalle. Wie das Tricyan in der anorganischen Chemie nie selbständig auftritt und in keiner Weise aus der Verbindung mit Eisen in eine entsprechende mit Zink oder Platin überführt werden kann, so braucht das Trichlor noch unerlässlicher die besondere Beihülfe eines Metalles, das auf irgend eine Weise zur Erregung dieser an sich möglichen, aber doch ebensowohl an sich anormalen Verbindungsthätigkeit der Haloide in erster Hand mitwirkt. Cl^3 wirkt nicht als selbständiges Radical, sondern besteht nur im innigen Zusammenhange mit der metallischen Grundlage des ganzen Complexes.

Man könnte hier fragen, wodurch das entschiedene Auftreten gegen die Annahme eines Aneinanderkettens mehrerer Sauerstoffatome gerechtfertigt wird, wenn man ohne Bedenken sogar die Chloratome kettenweise aneinander gelagert denkt. Ich kann auch jetzt nur auf die im Vorhergehenden dargelegten Gründe verweisen, also auf das gänzliche Fehlen von rein thatsächlichen Beweisen für die in Rede stehende Wirkungsart des Sauerstoffs, in so fern wir dieselbe auch in den unzweifelhaft normalen Verbindungsformen dieses Elementes erkennen sollen. Uebrigens müssen wir berück-

sichtigen, dass der Sauerstoff allerdings vielfach an die Haloide erinnert, aber doch keineswegs selbst ein Haloid ist. Es folgt also schon hieraus, dass ein Sauerstoffcomplex, entsprechend dem als Trichlor Cl.͡Cl.͡Cl bezeichneten Complex, von vornherein als unmöglich angesehen werden muss. Das Chlor ist zunächst dem Stickstoff verwandt, mit dem Sauerstoff erst in zweiter Linie.

312. Es möchte hier der rechte Platz sein, um zu der früher vorübergehend behandelten Frage über die wahren Radicale der Sauerstoffsäuren zurückzukehren. Ist also das schwefelsaure Kali $K^2.O^2.SO^2$, $K^2.O^2SO^2$ oder $K^2.SO^4$ zu schreiben?

Die augenfällige Analogie mit den Haloidverbindungen $K^2.Cl^2.AlCl^4$, $K^2.Fl^2.WO^2$ macht es freilich mehr als zulässig, die als Binder wirkenden amphogenen Sauerstoffatome eher dem negativen als dem positiven Theile des Ganzen zuzurechnen. Die Formel $K^2.O^2SO^2$, durch welche dieser nähere Zusammenhang angedeutet wird, wäre also, wie ich schon im Vorigen (S. 98) gelegentlich dieser Frage andeutete, vollkommen berechtigt. Es könnte heissen, der mehratomige Schwefel spiele in der Schwefelsäure dieselbe Rolle, wie das Wolfram in dem Oxyfluorsalze. Es sind in beiden Fällen die Eigenschaften der mehratomigen Elemente, welche die Möglichkeit des Ganzen in erster Hand bedingen. Jedenfalls müsste doch O^2SO^2 und nicht SO^4 geschrieben werden, weil anderenfalls nicht nur die Sättigungscapacität des Elementes, sondern auch die wesentlich verschiedene Wirkungsart der verschiedenen Sauerstoffatome gänzlich verdeckt wird. Kann aber auch O^2SO^2 im fraglichen Salze, wie Fl^2WO^2, Cl^2AlCl^4 in den entsprechenden Haloidverbindungen, in Bezug auf das bewegliche Kalium als Radical bezeichnet werden, so schliesst dieses doch keineswegs die Annahme der näheren Radicale SO^2, WO^2, $AlCl^4$ u. s. w. aus. Die Sättigungscapacität des Elementes (S, W etc.) entscheidet nicht für sich allein über die Sättigungscapacität der Säuren. Diese beruht nicht minder darauf, dass eben 2O an S und W, 4 Cl an Al u. s. w. in ganz anderer Weise als die übrigen Sauerstoff- oder Chloratome gebunden sind. Der electrochemischen Natur der Elemente gemäss, bilden diese Atomcomplexe ein negatives Ganze, welches dem, an die amphogen wirkenden Elemente (O, Cl, Fl) gebundenen positiven Metalle das Gegengewicht hält. Dieses nähere Säureradical ist aus mehreren zum Theil schon früher berührten Gründen als das eigent-

liche Radical der Sauerstoffsäuren besonders hervorzuheben. Nur in höchst seltenen Ausnahmefällen wirken die Elemente selbst ohne Sauerstoff als nähere Radicale, während dieses bei den Chlor- und Fluorverbindungen viel häufiger vorkommt. Während die chlorhaltigen Radicale eine grosse Veränderlichkeit zeigen, besitzen die sauerstoffhaltigen Radicale meist eine ganz eigenthümliche Festigkeit, wie z. B. das in Rede stehende Radical $\overset{II}{S}O^2$, welches in keiner Weise in $\overset{IV}{S}O$ oder $\overset{VI}{S}$, das $\overset{I}{N}O^2$, welches ebenso wenig in $\overset{III}{N}O$ oder $\overset{V}{N}$ übergeführt werden kann. Durch geeignete Einflüsse in andere Verbindungen übergeführt, wie SO^2 aus $K^2.O^2.SO^2$ in $SO^2.Cl^2$, behaupten sie fortwährend ihren Charakter als Radicale. Endlich bringt auch hier die ausnahmslose Zweiatomigkeit des Sauerstoffs den wesentlichen Unterschied von den Haloiddoppelverbindungen hervor, welcher vor Allem zum besonderen Hervorheben des näheren Radicals nöthigt. Der Sauerstoff bedarf bekanntlich, der genannten Eigenschaft wegen, gar nicht der Beihülfe eines mehratomigen Metalles, um amphogen oder nach zwei verschiedenen Richtungen hin zu wirken. Neben $K^2.O^2.WO^2$, $K.O.NO^2$ bilden sich ja sehr leicht auch Verbindungen wie K.O.H, H.O.H, ja sogar K.O.K. Wollte man also consequent die Schreibweise benutzen, nach welcher auch der amphogen wirkende Sauerstoff zum Radicale der Säure geführt wird, so würde man in manchen Fällen auf die bei einer früheren Gelegenheit berührten Schwierigkeiten stossen. Man müsste das negative, mit Sauerstoff näher verbundene H im Wasser von dem beziehungsweise positiven H unterscheiden, und würde damit unberücksichtigt lassen, dass beide H des Wassers mit derselben Leichtigkeit den doppelten Austausch erleiden können. Es ist also die Schreibweise H.O.H, $K.O.NO^2$, $K^2.O^2.SO^2$ u. s. w. die einzige, welche „durchweg mit sich selbst consequent bleiben kann.“ Natürlich hindert nichts, auch bei dieser Schreibweise die durch die unmittelbare Erfahrung und noch mehr durch den Vergleich mit anderen analogen Verbindungsformen bestätigte Ansicht festzuhalten, dass neben den hierdurch angedeuteten näheren Säureradicalen auch entferntere, an Sauerstoff reichere angenommen werden können.

313. Indem ich weitere Schlussfolgerungen aus dem Angeführten vorläufig verschiebe, gehe ich jetzt, um den Zusammenhang der Darstellung nicht unnöthig zu unterbrechen, zu den Amphiddoppelsalzen über.

Für Berzelius waren auch diese Doppelverbindungen zweiter Ordnung wahre Amphidverbindungen, d. h. sie waren denselben electrochemischen Gesetzen unterworfen, wie die einfachen Amphidsalze. Wie KO im KO,SO^3, so war also KO,SO^3 im Alaun der positive Theil der ganzen Verbindung. Wie KO dem negativen SO^3, so stand KO,SO^3 dem negativen $AlO^3,3SO^3$ gegenüber. Die Feststellung der Zwei-, Drei- oder Vierbasicität der Säuren schien diese Doppelsalze ein für allemal erklärt zu haben, aber man hatte damit nur die rein quantitativen Verhältnisse auseinandergesetzt, diese allerdings, Dank sei Liebig, mit dem glücklichsten Erfolge für die ganze Wissenschaft.

Ich glaube, dass man auch hier ohne Berücksichtigung der qualitativen Verhältnisse nicht zum vollen Verständniss der Verbindungsgesetze gelangen kann. Ich glaube, dass wir noch jetzt mit Berzelius auch diese Doppelsalze in zwei electrochemisch verschiedene Gruppen vertheilen müssen und demgemäss auch in diesem Falle zur Annahme entfernterer Säureradicale genöthigt werden. Zu den Radicalen der einfachen Amphidsalze stehen diese entfernteren Säureradicale in ganz derselben Beziehung, wie die Radicale zweiter Ordnung in den Haloiddoppelsalzen zu denjenigen der einfachen Haloidsalze. Man müsste also, einer solchen Auffassung gemäss, auch bei dieser Art von complicirt zusammengesetzten Säuren von einer gewissen Sättigungscapacität sprechen können. Es zeigt sich beim ersten Blicke, dass auch hier die Zahl zwei oder die Metallmenge, welche nach der älteren Ausdrucksweise einem Aequivalent entspricht, sehr vorwaltend zum Ausdruck für dieselbe dienen kann.

314. Wählen wir als erstes Beispiel unter den Verbindungen der zweibasischen Säuren einige Doppelsalze der in jeder Hinsicht so vorzüglich gut bekannten und ausserdem so vorzüglich wichtigen Schwefelsäure.

Das s. g. saure schwefelsaure Kali $KO,SO^3 + HO,SO^3$ wäre der einfachste Fall einer solchen Säure höherer Ordnung, atomistisch geschrieben $K.O.SO^2.O.H$. Wird der Wasserstoff, welcher nach der früher über die polare Natur des Schwefelatomes dargelegten Ansicht eine beziehungsweise negative Stellung einnimmt, gegen ähnlich wirkende organische Radicale ersetzt, so entstehen

die sauren Aethersalze, wie $K.O.SO^2.O.C^2H^5$. Sogar nach gewöhnlichem Sprachgebrauche werden diese Verbindungen ebensooft als Salze der Aethersäuren, wie als eigentliche Doppelsalze bezeichnet. Die festere Bindung der Kohlenstoffradicale und die darauf beruhende minder leichte Austauschbarkeit ist der einzige wirkliche Unterschied.

Man weiss, dass der Wasserstoff des sauren schwefelsauren Kalis besonders leicht den weniger entschieden positiven Metallen den Platz räumt, oder mit anderen Worten, dass vorzüglich leicht diejenigen Doppelsalze entstehen, welche neben dem Alkalimetall ein Erdmetall oder ein schweres Metall enthalten. Die Doppelsalze der Vitriole und andererseits die Alaunarten bilden die zwei grossen Hauptgruppen dieser Salze, in welchen die Sättigungscapacität des beziehungsweise negativen Metalles in erster Hand die Sättigungscapacität des ganzen Complexes bedingt.' Die allgemeine Formel der ersteren Gruppe wäre:

$$\left.\begin{matrix} K.O.SO^2.O \\ K.O.SO^2.O \end{matrix}\right\rangle \overset{II}{R}.$$

Es wäre das vollkommene Analogon des oft vorkommenden Haloidsalzes $K^2.Cl^2.\overset{II}{R}$.

Andere Verbindungsformen der zweiatomigen Metalle kommen sehr selten vor, wie z. B. das an die combinirten Quecksilberverbindungen erinnernde Cersalz: $NaO,SO^3 + 2(CeO,SO^3)$, oder atomistisch:

$$\left.\begin{matrix} Na.O.SO^2.O.Ce.O \\ Na.O.SO^2.O.Ce.O \end{matrix}\right\rangle SO^2.$$

Die Alaunarten geben uns wiederum ein Beispiel sehr entschieden zweibasischer Salze. Ihre Formel wäre nach dieser Auffassungsweise:

$$\left.\begin{matrix} K.O.SO^2.O \\ K.O.SO^2.O \end{matrix}\right\rangle \overset{VI}{Al}.O^4.2SO^2.$$

Man könnte hiermit die einfachen Aluminiumsalze vergleichen: $K^2.O^2.AlO^2$ und $K^2.Cl^2.AlCl^4$.

Bisweilen lassen sich auch basische Salze erhalten, wie z. B. das Eisensalz:

$$2KO,SO^3 + FeO^3,2SO^3 \text{ oder: } \overset{I}{K^4}.O^4.4SO^2.O^4.\overset{VI}{Fe}O,$$

entsprechend $K^4.Cl^4.\overset{VI}{Fe}Cl^2$.

Sind an der positiven Seite die Alkalimetalle durch Erdmetalle oder schwere Metalle vertreten, so müssen die höher basischen

Salze besonders leicht entstehen, z. B. das dem obigen Kaliumsalz nahe stehende s. g. Federsalz:

$$2(FeO,SO^3) + AlO^3,3SO^3 = \overset{II}{Fe^2}.O^4.4SO^2.O^4.\overset{VI}{Al}.O^2.SO^2,$$

das Magnesiumsalz:

$$3MgO,SO^3 + AlO^3,3SO^3 \text{ oder: } Mg^3.O^6.6SO^2.O^6.\overset{VI}{Al},$$

entsprechend den höchst basischen Haloiddoppelsalzen, wie $K^6.Cl^6.\overset{VI}{Jr}$ u. s. w.

Bei den Oxalsäuresalzen der alaunbildenden Oxyde tritt ein ähnlicher Wechsel der Sättigungscapacität leichter ein, und lässt sich auch deren Einfluss leichter bemerken. So ist z. B. das normal basische Chromsalz: $K^2.(O.C^2O^2.O)^2.Cr.O^4.2C^2O^2$ roth, das sechsbasische, bei der Schwefelsäure in Verbindung mit Kali bisher nicht bekannte, $K^6(O.C^2O^2.O)^6.\overset{VI}{Cr}$, blau u. s. w.

Als Beispiele von Doppelsalzen dreiatomiger Metalle mögen uns die Wismuthverbindungen dienen, wie das vollständig gesättigte $3KO,SO^3 + BiO^3,3SO^3$ und das weniger basische: $2KO,SO^3 + BiO^3,3SO^3$. Jenes wird atomistisch aufgefasst:

$$K^3.O^3.3SO^2.O^3.\overset{III}{Bi}, \text{ entsprechend } K^3.Cl^3.\overset{III}{Bi},$$

dieses dagegen:

$$\begin{matrix} K^2.O^2.2SO^2.O^2.\overset{III}{Bi}.O \\ K^2.O^2.2SO^2.O^2.Bi.O \end{matrix} SO^2, \text{ entsprechend } K^2.Cl^2.BiCl,$$

oder dem aus ähnlichen Gründen ebenfalls vier- statt zweibasischen:

$$\begin{matrix} K^2.O^2.\overset{III}{As} \\ K^2.O^2.As \end{matrix} O.$$

315. Auch bei den dreibasischen Säuren der fünfatomigen Elemente treten dieselben Sättigungsgesetze unverkennbar hervor.

So geben die Alkalien mit Phosphorsäure besonders die zweibasischen s. g. neutralen Salze der Formel $R^2.O^2.PO.O.H$, entsprechend der Haloidverbindung: $K^2.Fl^2.NbFl^3$.

Die schwächer positiven Metalle geben viel leichter die s. g. basischen Salze, worin auch das dritte H des Hydrates durch ein metallisches Radical vertreten ist. So wäre das basische Kalksalz:

$$\begin{matrix} Ca.O^2.PO.O \\ Ca.O^2.PO.O \end{matrix} \overset{II}{Ca}, \text{ der Wagnerit: } \overset{II}{Mg}.O^2.PO.O.\overset{II}{Mg}Cl$$

(vgl. z. B. K.Cl.MgCl) u. s. w.

Die angeführten Beispiele mögen hinreichen, um einigermaassen den Satz zu bestätigen, dass auch bei derjenigen Classe von scheinbar molecularen Verbindungen, die wir als Amphiddoppelsalze bezeichnen, dieselben Verbindungsgesetze ihren Einfluss ausüben, welche bei den früher erwähnten additiven Verbindungen den Zu-

sammenhang bedingen, und zwar die rein qualitativen nicht weniger als die anscheinend rein quantitativen.

316. Die Analogie mit den einfachen Amphidsalzen, den wahren Haloid- und Cyandoppelsalzen ist hiermit nicht erschöpft. Wir können auch hier mit grösserem oder geringerem Rechte von zusammengesetzten Radicalen höherer Ordnung sprechen, oder je nach der Natur der betreffenden mehratomigen Elemente mehr oder minder bestimmten Anlass finden, die verschiedenen Glieder des Ganzen durch Paarung verbunden zu denken.

Natürlich handelt es sich nicht um die, allerdings ohne Recht „gepaart" genannten Vitrioldoppelsalze und Alaune von Vohl, wie $NiO,SO^3 + MgO,SO^3 + 2(KO,SO^3) + 12HO$ etc. Weil sie, streng genommen, nicht einmal als chemische Verbindungen zu bezeichnen sind, gehören sie um so weniger zu den gepaarten Verbindungen. Und doch findet der Verfasser eben darin, dass sie in Uebereinstimmung mit Berzelius 19 Jahre früher (Jahresb. 1836) ausgesprochener Ansicht nichts Anderes sind als isomorphe Gemische in beliebigen Verhältnissen, einen besonderen Grund für die Benennung. „Die neuen Salze sind entstanden, ohne dass Wasser ein- oder ausgetreten ist, bei gleichzeitiger Beibehaltung der Krystallform, und demnach sind sie wahre isomorphe Gemische. Die Constitution rechtfertigt demnach die Benennung gepaarte Salze" (Vohl, Annal. XCIV, 70). Wiederum ein Beispiel der eigenthümlichen Verkennung des alten Paarungsbegriffes. Mittlerweile sind diese gemischten Salze in vieler Hinsicht interessant, und zwar nicht nur in Bezug auf die durchgreifende Bedeutung des Isomorphismus auch bei künstlich darstellbaren Krystallen. So beweist z. B. das s. g. einfach gepaarte Salz: $FeO,SO^3 + MgO,SO^3 + 14HO$, dass die eigentlichen Vitriole sich nicht mit einander verbinden können. Weder Mg noch Fe kann die Rolle des Alkalimetalls spielen. Der Gegensatz ist nicht gehörig vorhanden.

317. Unter den gepaarten Amphiddoppelsalzen sind zunächst die salpetrigsauren Doppelsalze bemerkenswerth.

Die salpetrige Säure $H.O.\overset{III}{N}O$ gehört nach atomistischer Formulirung zu den unbedingt einbasischen Säuren, und doch bildet sie sehr leicht Doppel- und sogar Tripelsalze. Entweder müssen wir dieselben, gemäss der modernen Typentheorie, ohne Weiteres als moleculare Verbindungen hinnehmen, oder sie sind nach den gewöhnlichen Gesetzen der Paarung atomistisch zu erklären.

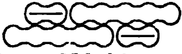
Die nöthigen experimentellen Data für die Beurtheilung dieser merkwürdigen Amphidsalze fehlen uns nicht mehr. Die genauen

Untersuchungen von Lang*) und Erdmann**) lassen nichts zu wünschen übrig. Die von Lang noch nicht berührten wichtigen Verbindungen des mehratomigen Kobalts hat Erdmann eingehend behandelt.

Es scheint zweifellos, dass wir hier wiederum nur mit einer neuen Variation desselben Themas zu thun haben, welches im Vorhergehenden wiederholt unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen hat. Die Doppel- und Tripelsalze der salpetrigen Säure gehören augenscheinlich derselben Reihe von Verbindungen an, wie die Metallammoniake und die Blutlaugensalze, d. h. sie liefern uns ein neues Beispiel der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs. Wir müssen also noch einmal bei einer besonderen Verbindungsform dieses wichtigen Elementes verweilen.

Wie sich zwei oder drei Atome NH^3, zwei oder drei NC, zur Entstehung eines gemeinschaftlich wirkenden Complexes höherer Ordnung paaren können, so auch die an Sauerstoff gebundenen Stickstoffatome in NO zu einer Verbindungsform von vollkommener Uebereinstimmung mit den im Vorigen behandelten.

Lagern sich dabei zwei Atome NO ohne Verlust ihrer Sättigungscapacität aneinander, so können wir uns die gegenseitige Bindung nur in einer Weise denken, nämlich als:



Kommt noch ein drittes Atom NO hinzu, so entsteht das dreibasisch wirkende Säureradical:

Auch hier ist keine andere Verbindungsweise denkbar. Man sieht, es sind dieselben graphischen Formeln, wie die für die gepaarten Cyanatome vorgeschlagenen. Giebt man in diesem Falle die Zweiatomigkeit des Kohlenstoffs zu, so ist in quantitativer Hinsicht die Aehnlichkeit vollständig, und kein anderer Unterschied vorhanden, als der aus dem verschiedenen qualitativen Charakter des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs naturgemäss herrührende. $(\overset{II}{NO})^2$ und $(\overset{III}{NO})^3$ wirken

*) „Om Salpetersyrlighetens Föreningar med enatomiga Baser, Sv. Vet. Ak. Handl. för 1860, und ferner: Om Salpetersyrlighetens föreningar med några Platinabaser“ u. s. w. Sv. Vet. Ak. Handl. f. 1864.

**) „Ueber einige salpetrigsaure Nickel- und Kobaltverbindungen“ Journ. f. p. Chem. XCVII, 385.

demgemäss als Amphidsäureradicale, $(\overset{''}{NC})^2$ und $(\overset{'''}{NC})^3$ dagegen als wahre Haloidradicale, ganz wie die einfachen $(\overset{''' \; '' \; '}{NO})$ und $(\overset{''' \; '' \; '}{NC})$ sich von einander unterscheiden.

318. Der Kürze wegen n statt NO schreibend, fangen wir auch hier mit den Platinverbindungen an und benutzen die interessanten Ergebnisse von Lang's Untersuchung.

Lang erhielt aus Platinchlorürkalium und salpetrigsaurem Kali das Kaliplatinoxyduldoppelsalz: $KO,NO^3 + PtO,NO^3$. Als theoretisch wichtig führe ich die Reactionsformeln aus:

$$a) \; {}^{K.Cl}_{K.Cl}\overset{''}{Pt} + 2(K.O.n) = 4KCl + \overset{''}{Pt}{}^{O.n}_{O.n} \qquad b) \; {}^{K.O.n}_{+K.O.n} + {}^{n.O}_{n.O}\overset{''}{Pt} = {}^{K.O.n.n.O}_{K.O.n.n.O}\overset{''}{Pt}$$

Dieses merkwürdig beständige Salz ist in jeder Hinsicht das vollkommene Analogon von Reiset's Basis. Durch Silbersalz wird K gegen Ag ausgetauscht, wie in dieser Cl gegen $O.NO^2$.

Doppelsalze derselben möglichst einfachen Zusammensetzung geben ausserdem: Sr, Ca, Zn, Cd, Pb, Ag, aber, wie von vornherein zu erwarten war, bei weitem nicht so beständige.

Ferner beschreibt Lang drei isomere Verbindungen der empirischen Formel: PtO,NO^3,NH^3, oder, wie durch das sorgfältigste Beobachten der Reactionserscheinungen zur Genüge bewiesen wurde, rationell:

a) ein Doppelsalz von PtO und Reiset's Basis: $N(Pt.H^2.NH^4)O, NO^3 + PtO,NO^3$;

b) s. g. „salpetrigsaures Platinoxydulammoniak“: PtO,NO^3+NH^3;

c) das Salz von Reiset's zweiter Basis: $N(Pt.H^3)O,NO^3$.

Die Verbindung a) entsteht:

1) bei Einwirkung von salpetrigsaurem Platinoxydulkali auf Reiset's erstes Chlorür:

$$\overset{''}{Pt}{}^{a.a.Cl}_{a.a.Cl} + {}^{K.O.n.n.O}_{K.O.n.n.O}\overset{''}{Pt} = 2KCl + \overset{''}{Pt}{}^{a.a.O.n.n.O}_{a.a.O.n.n.O}\overset{''}{Pt};$$

2) neben Magnus grünem Salz aus dem salpetrigsauren Salze von Reiset's Basis und Platinchlorürkalium:

$$2\left(\overset{''}{Pt}{}^{a.a.O.n}_{a.a.O.n}\right) + 2\left({}^{K.Cl}_{K.Cl}\overset{''}{Pt}\right) = 4KCl + \overset{''}{Pt}{}^{a.a.Cl}_{a.a.Cl}\overset{''}{Pt} + \overset{''}{Pt}{}^{a.a.O.n.n.O}_{a.a.O.n.n.O}\overset{''}{Pt}$$

Diese Reaction ist von besonderem Interesse, weil die hier neben einander entstehenden Körper augenscheinlich ganz einerlei Art sind. Wie in jener die aussergewöhnlich feste Bindung der einfacheren

Componenten durch Paarung von Cl an Cl hervorgebracht worden ist, so entsteht diese, indem zwei O.NO, welche das entferntere, ebenfalls als Haloid wirkende Radical der salpetrigen Säure bilden, kraft des innewohnenden Sättigungsvermögens der Atome sich binden.

Die zweite indifferente Verbindung b) entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf salpetrigsaures Platinoxydulkali:

$$\begin{matrix} K.O.\widehat{n.n}.O \\ K.O.\widehat{n.n}.O \end{matrix}\overset{\shortparallel}{Pt} + a^2 = 2(K.O.n) + Pt\begin{matrix} O.\widehat{n.a} \\ O.\widehat{n.a} \end{matrix}$$

Die eigenthümliche, paarungserregende Kraft des Platins macht sich mit besonderer Stärke geltend. Das losgerissene negative NO kann sich durch das positive NH^3 ersetzen. Wir begegnen dem seltenen Falle eines, so zu sagen, nach Aussen wirkenden, aber doch chemisch unwirksamen Ammoniaks, es ist nicht das normale, sondern das gepaarte:, also etwa eine eigenthümliche Variation des s. g. Chlorammoniumtypus. Der angemessenste Name wäre vielleicht: ammoniaksalpetrigsaures Platinoxydul, wenn man nicht den noch mehr rationellen: Platonitrosamin vorziehen will.

Die dritte Verbindung oder $Pt\begin{matrix} a.O.n \\ a.O.n \end{matrix}$ ist natürlich das normale salpetrigsaure Salz der einfach gepaarten Base.

319. Es ist zu erwarten, dass uns erst bei den Eisenmetallen, und zwar besonders beim Kobalt, das triplicirte NO entgegentreten werde.

Hier stehen uns Erdmann's ebenso erschöpfende Untersuchungen zu Gebote.

Die Verbindungen der zweiatomig wirkenden Metalle müssen am bequemsten beim Nickel erhalten werden können, da beim Kobalt die Gegenwart der Stickstoffsäuren zu leicht zum Ueberführen in das sechsatomige R Veranlassung geben muss.

Die Tripelsalze des Nickels entsprechen der allgemeinen Formel $NiO,2RO,3NO^3$, oder nach unserer Auffassung:

$$\begin{matrix} \overset{\prime}{R}^2.O.n.n.n.O \\ \overset{\prime}{R}^2.O.n.n.n.O \end{matrix}\overset{\shortparallel}{Ni}\ .$$

Diese Salze entstehen besonders leicht bei Gegenwart von alkalischen Erden neben Kali, ganz so wie das schwerlösliche Kaliumbariumeisencyanür:

$$\begin{matrix} K \\ Ba \\ K \end{matrix}\begin{matrix} c.c.c \\ c.c.c \end{matrix}\overset{\shortparallel}{Fe}\ .$$

Das bekannte Fischer'sche gelbe Kobaltsalz lässt sich nach Erdmann's genauen Analysen sehr leicht atomistisch erklären. Von den vorgeschlagenen Formeln wählen wir die einfachste: $CoO^3, 3NO^3 + 3(KO,NO^3)$. Es wäre:

$$\begin{array}{l} K\,.O.n.n.O \\ K^2.O^2.n.n.n.O \\ K^2.O^2.n.n.n.O \\ K\,.O.n.n.O \end{array} \overset{VI}{Co} \begin{array}{l} O.n \\ O.n \end{array},$$

also das vollkommene Analogon vom rothen Blutlaugensalze oder vom Roseokobaltchloride.

Das nebenbei beschriebene, in neutraler Lösung entstehende Salz unterscheidet sich von dem obigen nur durch ein sonderbares Plus von 1 At. Co: $3CoO,3NO^3 + 3KO,3NO^3$. Weil die Analyse keinen erhöhten Sauerstoffgehalt nachweist und ausserdem ausdrücklich hervorgehoben wird, dass „bei der Bildung der Verbindung eine Sauerstoffabsorption nicht stattfindet", so ist die sonst naheliegende Annahme einer mit dem Fremy'schen Oxykobaltiak analogen Zusammensetzung nicht zulässig. Es giebt keinen anderen Ausweg als ein noch zweiatomiges Kobalt anzunehmen, nach der Formel:

$$\begin{array}{l} \overset{I}{K}.O.n.n.O \\ K.O.n.n.O \end{array} \overset{II}{Co},$$

oder vielleicht eher: $K^2.O^2.n.n.n.O.\overset{II}{Co}.O.n$, entsprechend dem Haloidsalze: $K.Cl.Cl.\overset{II}{Co}Cl$. Durch Zutritt z. B. von $Ba.O^2.n^2$ entstände das normale Tripelsalz:

$$\overset{I}{K^2}.O^2.n.n.n.O.\overset{II}{Co}.O.n.n.n.O^2.\overset{II}{Ba}.$$

Die Entstehung des Fischer'schen Salzes aus dieser Verbindung oder aus dem ursprünglichen Kobaltoxydulsalze bei Ansäuerung mit Essigsäure liesse sich auch ohne Sauerstoffaufnahme von Aussen erklären, wenn nur unter den bei Zusatz der Säure entwickelten Gasen sich auch Stickoxyd findet. Zerfällt die freigemachte salpetrige Säure n.O.n. in n (Stickoxyd) und O.n, so würden zwei Atome des Oxydulsalzes: $K^2.O^2.n.n.n.O.\overset{II}{Co}.O.n$ mit zwei Mal $(K.O.n + n.O)$ ein Atom des Fischer'schen Salzes geben.

Auch bei den Kobaltmetallen sind wir durch Erdmann's Untersuchung mit verschiedenen Nitrosaminen bekannt geworden.

So wäre z. B. das „salpetrigsaure Diaminnickeloxydul":

$$NiO,2NH^3 + NO^3 = \overset{II}{Ni}\begin{array}{l} a.a.O.n \\ a.a.O.n \end{array}$$

Ferner das salpetrigsaure Triaminkobaltoxyd:

$$Co^2O^3,3NH^3 + 3NO^3 = \overset{VI}{Co}.a^6.O^6.n^6,$$

also am einfachsten das salpetrigsaure Salz eines Dikobaltinmonamins, welche Verbindungsform, wie es scheint, nur in Verbindung mit NO^3 und SO^2 besteht.

„Das salpetrigsaure Diaminkobaltoxyd mit salpetrigsaurem Kali":

$$Co^2O^3,2NH^3,3NO^3 + KO,NO^3,$$

wäre endlich:

$$\begin{array}{c} \text{O.n} \\ \text{K.O.n.n.O}\overset{\text{VI}}{}\text{Co a.a.O.n} \\ \text{K.O.n.n.O}\text{a.a.O.n} \\ \text{O.n} \end{array}$$

320. Es versteht sich von selbst, dass gepaarte Amphidsalze, wie die oben erwähnten salpetrigsauren, eigentlich nur bei solchen Säuren vorkommen können, welche selbst niedere Oxydationsstufen sind von mehratomigen Elementen. In dieser Hinsicht steht die schweflige Säure auf ganz derselben Linie wie die salpetrige Säure. Auch fehlt es nicht an Gründen, von gepaarten schwefligsauren Salzen zu sprechen.

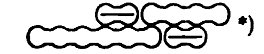
Die eigenthümlichen Verbindungen dieser Säure mit Gold und Platinmetallen lassen sich nicht aus der Zweiatomigkeit der Säure allein erklären, noch weniger begründet die Zweiatomigkeit die sonderbare Modificirung der Eigenschaften der Bestandtheile, welche hier, wie bei den innig gepaarten Verbindungen regelmässig eintrifft.

Neben dem normal zusammengesetzten Platindoppelsalze:

$$NaO,SO^2 + PtO,SO^2 \text{ oder } \begin{array}{l} Na.O.\overset{IV}{S}O.O^{II} \\ Na.O.SO.O \end{array} Pt,$$

welches sich doch sehr schwierig, und nur als Zersetzungsproduct zu bilden scheint, kennen wir auch Salze, die wir vergebens in die Reihe der gewöhnlichen Doppelsalze einzuordnen suchen. So das von Lang (Jahresber. 1861, 316) genau untersuchte Kalisalz der Formel $3(KO,SO^2) + PtO,SO^2$.

Wir könnten die einfachen Säureradicale, SO an SO, gepaart denken. Wirkt das eine Schwefelatom sechswerthig, so muss der ganze Complex vieratomig, wie NO͡NO dreiatomig, auftreten, nach der graphischen Formel:

 *)

*) Oder man nimmt auch das zweite Schwefelatom sechsatomig an:

Das Platin wäre dann direct mit Schwefel gepaart. Die Art der Bindung der salpetrigen Säure könnte mehr für die obige Auffassung sprechen, während allerdings die merkwürdige Beständigkeit, z. B. gegen erhitzte Kalilauge, sich bei letzterer Annahme einfacher erklärt. Es liesse sich jedenfalls denken, dass das Platin eher den Schwefel als den Sauerstoff mit dieser sonderbaren Stärke bindet. Dass bei Zersetzungen schweflige Säure auftritt, beweist hier eben so wenig die Gegenwart des vieratomigen Schwefels, wie bei den einfach gepaarten Schwefelsäuren der organischen Chemie, bei deren Entstehung die schweflige Säure als Ausgangspunkt dienen kann.

Das erwähnte Platinsalz wäre dann:

$$\left.\begin{matrix} K^3.O^3.\widehat{SO.SO}.O \\ K^3.O^3.\widehat{SO.SO}.O \end{matrix}\right\rangle \overset{II}{Pt}$$

Ich würde diese Muthmaassung nicht erwähnt haben, wenn sie nicht auch bei anderen, ähnlich sich verhaltenden Verbindungen sich zu bewähren schiene. So wäre z. B. Himly's Goldoxyduldoppelsalz:

$$AuO,SO^2 + 3(NaO,SO^2) = Na^3.O^3.\widehat{SO.SO}.O.\overset{I}{Au},$$

und das aus der Goldsäure erhaltene, allerdings nach molecularer Auffassung sehr ungewöhnlich zusammengesetzte Oxydsalz, in dem Fremy ein selbständiges Au-, O- und S-haltiges Radical suchen wollte:

$$5(KO,SO^2) + AuO^3,3SO^2 = \left.\begin{matrix} K\,.\;O.SO.O \\ K^3.O^3.\widehat{SO.SO}.O \\ K\,.\;O.SO.O \end{matrix}\right\rangle \overset{III}{Au} \text{ u. s. w.}$$

321. Das Ausbleiben gewisser sonst charakteristischer Reactionen ist das vorzüglichste Merkmal einer mehr als gewöhnlich innigen Bindung. Ausser bei den oben genannten, unzweifelhaft gepaarten Doppelsalzen lassen sich derartige Erscheinungen auch bei solchen Salzen erkennen, deren Zusammensetzung sich ohne Schwierigkeit nach der gewöhnlichen Sättigungscapacität der Säure erklären lässt. Doch möchte es wenige solche Fälle geben, wo nicht bei genauerer Betrachtung auch in irgend einer Weise eine Verbindung durch Paarung angenommen werden kann. So sind gewisse oxalsaure Salze in dieser Beziehung bekannt. Die Chromdoppelsalze z. B. werden kaum durch Chlorcalcium gefällt. Schon der atomistische Bau des Kalisalzes:

$$\left.\begin{matrix} K.O.\widehat{CO.CO}.O \\ K.O.\widehat{CO.CO}.O \end{matrix}\right\rangle \overset{VI}{Cr}.O^4.2C^2O^3$$

erinnert gewissermaassen an das Stickstoffsalz:

$$\left.\begin{matrix} K.O.\widehat{NO.NO}.O \\ K.O.\widehat{NO.NO}.O \end{matrix}\right\rangle \overset{II}{Pt} \text{ u. s. w.}$$

Auch das Oxalyl ist an und für sich ein gepaartes Radical. Lassen wir auch diesen ziemlich zufälligen Umstand unberücksichtigt, weil in jenem Falle die Paarung in soweit eine andere ist, dass sie nicht, wie bei den Stickstoffatomen, besondere Impulse von Aussen erfordert, so müssen wir doch jedenfalls das sechsatomig wirkende Chrom zu den paarungserregenden Elementen rechnen, also zu denen, welche in besonderem Grade die Fähigkeit besitzen, als Grundlage für zusammengesetzte Radicale höherer Ordnung zu dienen. Wie bei den Cyan- und Haloiddoppelsalzen, den Am-

moniakbasen, so tritt auch hier bei den Amphiddoppelsalzen, je nach der individuellen Natur des in dieser Weise wirkenden oder der als Bestandtheile der näheren Säureradicale eingehenden mehratomigen Elemente, dieselbe Verschiedenheit hervor in Bezug auf die mehr oder weniger innige Bindung. Wir finden also bei den oben genannten Oxalsäuresalzen etwas mehr Anlass, den ganzen, den Kaliumatomen entgegenwirkenden Atomcomplex, $(O.CO^2.O)^2\overset{VI}{Cr}.(O^2.CO^2)^2$ als entfernteres, inniger gebundenes Radical anzunehmen, als in dem übrigens vollständig entsprechenden Schwefelsäuresalze den dieselbe Rolle übernehmenden Complex: $(O.SO^2.O)^2.\overset{VI}{Cr}(O^2.SO^2)^2$.

In all diesen verschiedenen Verbindungsformen, mögen sie möglichst einfach oder der complicirtesten Art sein, macht sich derselbe atomistische Bau geltend, überall herrscht dasselbe electrochemische Gesetz, derselbe dualistische Gegensatz, nur, in Folge der individuellen Verschiedenheiten und der besonderen Verwandtschaften der Elemente, in verschiedener Weise nuancirt.

322. Das oben angeführte Beispiel einer gepaarten Kohlenstoffverbindung giebt uns Anlass, die in der organischen Chemie so häufig vorkommenden Paarungserscheinungen mit den jetzt besprochenen, ihres seltneren Vorkommens wegen weniger beachteten aus dem anorganischen Gebiete zu vergleichen. Die augenfälligen Verschiedenheiten erklären sich sehr leicht aus der wesentlich verschiedenen Natur der Elemente an und für sich. $\overset{III}{N}$ und $\overset{V}{N}$ sind unpaar-, $\overset{II}{C}$ und $\overset{IV}{C}$ dagegen paaratomig. Die Paarung gehört beim Kohlenstoff zur Regel, während der Stickstoff mit wenigen Ausnahmen, um gepaart aufzutreten, die Beihülfe eines anderen fest gebundenen Elementes beansprucht. Beim Stickstoff scheint die Paarung bei 4 Atomen ihre letzte Grenze erreicht zu haben, während, wie es scheint, eine ganz beliebige Zahl von Kohlenstoffatomen sich paaren kann. Doch lässt sich dessen ungeachtet die Analogie nicht verkennen, z. B. zwischen:

$$\overset{II}{Pt}.2(\overset{V}{N}H^3\frown.\overset{V}{N}H^3.Cl) \quad \text{und} \quad \overset{IV}{C}H^3.\overset{IV}{C}H^2.Cl,$$

$$\overset{II}{Co}.2(NH^3\frown.NH^3\frown.NH^3.Cl) \quad \text{und} \quad CH^3\frown.CH^2\frown.CH^2.Cl,$$

$$\overset{II}{Pt}.2(O.NO\frown.NH^3) \quad \text{und} \quad \overset{II}{Cu}.2(O.CO\frown.CH^3),$$

$$\left.\begin{matrix} K.O.NO\frown.NO.O \\ K.O.NO\frown.NO.O \end{matrix}\right\rangle \overset{II}{Co} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} K.O.CO\frown.CO.O \\ K.O.CO\frown.CO.O \end{matrix}\right\rangle \overset{II}{Co} \quad \text{u. s. w.}$$

Die in den letzten Fällen vollkommene Uebereinstimmung ist natürlich nur scheinbar.

323. Es erübrigt noch, die Resultate unserer vorhergehenden Betrachtungen kurz zusammenzufassen, um aus ihnen noch einige allgemeine Schlussfolgerungen zu ziehen.

Um die Bindung zweier oder mehrerer Stickstoffatome genauer kennen zu lernen, zogen wir erstens die organischen s. g. Azoverbindungen in Betracht, in denen die mit eigenthümlicher Festigkeit zusammenhängenden Kohlenstoffradicale der Phenylgruppe den sich an einander lagernden Stickstoffatomen zur Stütze dienten.

Den einfachsten Stickstoffcomplex, NN, mussten wir, den Entstehungs- und Zersetzungserscheinungen gemäss, entweder als $\overset{v}{N}\overset{III}{N}$ oder $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$ auffassen. Nur bei doppelter Bindung, d. h. bei Bindung mit zwei Verwandtschaftseinheiten, gab sich eine grössere Beständigkeit zu erkennen, sei es, dass beide Stickstoffatome dreiatomig wirkten oder, wie in Azoxybenzid, das eine fünfatomig. Nur in einem einzigen Falle, nämlich in dem sonderbaren Stickstoffammonium, $R\overset{v}{N}\overset{III}{N}$, trat der Stickstoff als wirkliches Radical nach Aussen wirksam hervor, während sonst die combinirten Atome nach beiden Seiten in derselben Weise an Kohlenstoff gepaart auftraten. Um die gepaarten Stickstoffverbindungen in der anorganischen Chemie zu erklären, mussten wir dagegen überall die zur Fünfatomigkeit gesteigerte Sättigungscapacität des Elementes in Anspruch nehmen. Wir konnten nicht umhin, für die drei von Alters her bekannten einfach wirkenden Stickstoffcombinationen NH^3, NC und NO ganz die nämlichen Paarungsgesetze zu erkennen. Ein zwei- oder mehratomiges Metall bindet in erster Hand ein Stickstoffatom unmittelbar, oder, beim Amphidradicale NO, durch Vermittlung des amphogenen Sauerstoffs. Fünfatomig wirkend, bindet jenes Atom ein zweites derselben Art, dieses ein drittes u. s. w., bis die erregende Kraft des Metalles sich vollständig erschöpft hat. Je nach der Sättigungscapacität des Metalles und der darauf beruhenden Zahl der angelagerten Stickstoffketten wirkt nun das Ganze als zwei- oder mehratomiges, positives oder negatives Radical.

Um diese Verhältnisse vollständiger aufzuklären, mussten wir auch die einfach wirkenden Stickstoffverbindungen in Betracht ziehen.

So fanden wir uns veranlasst, das Cyan, über dessen inneren Bau allein Zweifel obwalten konnte, den anderen beiden vollständig analog, also als wahre Stickstoffverbindung aufzufassen.

$(\overset{III}{N}H^3)^{I}$, $(\overset{III}{N}\overset{II}{C})^{I}$, $(\overset{III}{N}\overset{II}{O})^{I}$ wären also Verbindungen des einfach wirkenden Elementes, die in allen Verhältnissen ebenso genau sich entsprechen, wie die durch Paarung entstehenden combinirten Radicale: $\overset{I}{R}.\overset{V}{N}H^3.\overset{V}{N}H^3.Cl$; $\overset{I}{K}.\overset{V}{N}C.\overset{V}{N}C.\overset{I}{R}$; $\overset{I}{K}.O.\overset{V}{N}O.\overset{V}{N}O.O.\overset{I}{R}$. u. s. w.

Unter anderen Verbindungen, welche sich bei dieser Auffassung des Cyans am einfachsten erklären, erwähne ich hier nur das Chlorhydrat der Blausäure und die daraus abgeleitete Base $CH^5N^2.Cl$ von Gautier (*Zeitschr. f. Chem.* X, 657):

$$\text{a)}\ \overset{III}{N}\overset{II}{C}H + HCl = \overset{V}{N}\overset{II}{C}H^2.Cl.$$

Sie wäre eine Kohlenstoffverbindung ganz derselben Art wie die als Mercurius praecipitatus bekannte Quecksilberverbindung: $\overset{V}{N}\overset{II}{Hg}H^2.Cl$.

$$\text{b)}\ 2(N\overset{II}{C}H^2.Cl) + 2(C^2H^5.O.H) = C^2H^5.Cl. + C^2H^5.O.COH + \overset{V}{N}\overset{II}{C}H^2.\overset{V}{N}H^3.Cl.$$

Die leichte Spaltung in $\overset{III}{N}\overset{II}{C}H$ und $NH^4.Cl$ folgt von selbst. Uebrigens ist der Körper interessant als seltenes Beispiel einer organischen Verbindung desselben Baues, wie die Metallammoniake, und andererseits als Uebergangsglied zwischen den Paarungen des Ammoniaks und des Cyans.

Die gepaarten Cyane der organischen Chemie unterscheiden sich nur darin von den anorganischen, dass sie selbständiger auftreten. Sie setzen dasselbe einfache Cyan voraus und müssen auch dieselbe Constitution haben. So wäre das dreiatomige Radical der Cyanursäure: $\overset{V}{N}\overset{II}{C}.\overset{V}{N}\overset{II}{C}.\overset{V}{N}\overset{II}{C}$.

Wir haben dann unsere Erfahrungen über die Stickstoffverbindungen auch auf die unverkennbar ähnlichen Verbindungsformen anderer Elemente angewandt. Wie die gepaarten Ammoniak-, Cyan- und Nitrosylverbindungen sich in nur etwas veränderter Weise in den Haloid- und Amphiddoppelsalzen wiederholen, so mussten wir in jenen den nach dem Gesetze der Paarung an einander geketteten Haloidatomen dieselbe Rolle des Binders zuerkennen, die man in diesen ohne Bedenken dem zweiatomigen Sauerstoff anrechnet. Wir wurden so zu der Annahme geführt, dass auch die Haloide gelegentlich als Amphide wirken können, und dass also auch zwischen den beiden gewöhnlich scharf von einander getrennten Gruppen von Combustoren nichts als relative Unterschiede vorhanden seien.

324. Es führt uns aber diese Ansicht, weiter ausgeführt, zu einer einfachen Erklärung des sonst so auffallenden scharfen Un-

terschiedes zwischen den beiden grossen Abtheilungen der Elemente überhaupt, oder den paarzahligen, wie der Sauerstoff, einerseits und den unpaarzahligen, wie der Wasserstoff, andererseits. Wir können kaum zögern, anzunehmen, die ersteren seien durch Aneinanderbindung zweier unpaarzahlig wirkender Atome entstanden. Ziehen wir die polare Natur der Atome besonders in Betracht, so muss es ohne Frage an und für sich befremdend erscheinen, dass bei der grossen Mehrzahl von Elementen ein einfaches Atom der Einheit in keiner Weise gebunden werden kann, oder dass der wahren Mitte des Atomes eine jede chemische Thätigkeit abgeht und bei Anbindung fremder Atomeinheiten immer eine gleichmässige Vertheilung an beiden Seiten vorausgesetzt werden muss. Es erscheint auffallend, dass unser graphisches Zeichen für die polarwirkenden Atome der Wasserstoffgruppe oder das von vornherein annehmbarste*):

sich nicht überall anwenden lässt, sondern in den meisten Fällen dem Zeichen:

den Platz räumen muss. Denken wir uns aber, dass zwei Atome der zuerst angegebenen normalen Wirkungsart, sei es in einfachst möglicher Weise wie in Ꞓo, Cu, wie in den homologen Kohlenstoffverbindungen, sei es wie N̶ im Azoxybenzid und im Dicyan, wie Ꞓl in den Haloiddoppelsalzen, mit je zwei Verwandtschaftseinheiten, oder vielleicht, zur Erzielung einer noch festeren Bindung, mit drei oder mehreren einander binden, so muss sich alles so verhalten, wie uns die unabweisbare Erfahrung anzeigt. Die graphischen Zeichen so gebundener Atome wie:

können wir ohne Weiteres, wenn wir nur die Ansicht festhalten, dass diese Doppelatome nie getrennt auftreten, gegen die einfachere Bezeichnung:

der höchstens acht- oder sechsatomigen Elemente austauschen. Der oder die gegenseitigen Anbindungspunkte wären die neue, jetzt in-

*) Man muss wohl bemerken, dass wir durch dieses Zeichen nicht an einander gelagerte, kleinste Atome, sondern nur Anlagerungspunkte fremder Atomeinheiten angedeutet haben wollen.

differente Mitte in Bezug auf die polare Wirkungsart. Der Sauerstoff, welcher seinen, im ganzen Haushalte der Natur so einflussreichen, negativen Charakter nie verläugnet, bleibt bei der Zweiatomigkeit stehen, oder könnte, wie die noch entschiedener negativen Cl, Fl, als Resultat der Aneinanderbindung zweier dreiatomig wirkenden Atome:



betrachtet werden; der Kohlenstoff hält die zweite Sättigungstufe mit entschiedener Vorliebe fest, das Wolfram, welches beinahe ausschliesslich in Verbindung mit Sauerstoff als starke Säure auftritt, fast stets die dritte, Osmium und Ruthenium können sogar die sonst so seltene Achtatomigkeit geltend machen.

Bei dieser Auffassung erscheint es natürlich, dass es oft schwer hält, mit Bestimmtheit zu entscheiden, ob ein Element immer oder nur in den meisten Fällen, sei es mit getrennten oder gebundenen Atomen wirke. So wäre es z. B. möglich, dass sich zwischen den Metallen $\overset{\prime}{K}$, Tl, Ag, Hg, Pb dieselben relativen Unterschiede und dieselben allmählichen Uebergänge fänden, wie zwischen den Combustoren Br, Cl, Fl, O, S. Es liesse sich denken, dass das Silber nicht absolut einatomig, oder nicht ohne Ausnahme mit getrennten Atomen wirke. Ohne die Einatomigkeit zu beeinträchtigen, könnte man sich also die atomistische Erklärung gewisser sonst unerklärlicher Silberverbindungen ermöglichen. Das Doppelsalz AgO, $N^2O^5 + AgJ^2$ wäre z. B.:

$$\overset{\prime\prime}{Ag}\begin{matrix} O.NO^2 \\ J. \end{matrix} \quad \text{u. s. w.}$$

Es braucht übrigens kaum bemerkt zu werden, dass dieses Zusammengesetztsein gewisser Grundstoffe mit der so oft besprochenen Frage, ob die Elemente wirklich einfach sind oder nicht, eigentlich gar nichts zu thun hat. Es handelt sich hier nur darum, ob Elementaratome derselben Art getrennt oder an einander gepaart auftreten.

325. Es könnte in Zusammenhang hiermit eine für die organische Chemie nicht unwichtige Frage angeregt werden.

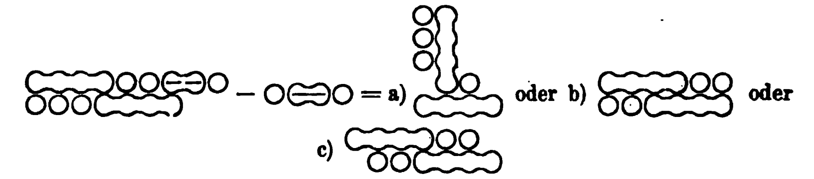
Wir haben uns die Elemente der Sauerstoffgruppe als unzertrennbare, selbständig wirkende Complexe zweier einfacher Atome vorgestellt, und im Vorhergehenden dem ohne Zweifel durch Combination zweier Atome entstandenen Dikobaltin CoCo oder Ꞓo in

jeder Hinsicht die Eigenschaften eines gewissermaassen ganz selbständig wirkenden Elementaratomes zuerkennen müssen. Man könnte versucht sein anzunehmen, dass überhaupt die in ähnlicher Weise an einander gepaarten mehratomigen Elemente, und zwar besonders die Kohlenstoffverbindungen, wie z. B. der achtatomige Kohlenstoffschwefel, der sechsatomige Kohlenstoffkohlenstoff oder das Dicarbon CC, das achtatomige Tricarbon CCC u. s. w., ebensowohl als neue, selbständige Körper wirken, und zwar besonders in Bezug auf die Polarität.

326. Was ist z. B. die wahre Formel des Aethylens?

$$C^2H^5.O.H - H.O.H = C^2H^4,$$

oder graphisch nach der allgemein angenommenen Constitution des Alkohols:



Die zuerst angeführte wäre Kolbe's Formel: $C^{CH^3}_{H}$, und kann überhaupt als bezeichnend für Kolbe's Auffassung der Kohlenstoffverbindungen angesehen werden. Die Kohlensäure, oder hier das Kohlenoxyd, ist der ein für allemal gegebene Ausgangspunkt, d. h. ein einfaches Kohlenstoffatom C (oder C^2) ist, wo möglich in jedem Falle*), die Grundlage, auf welcher das ganze Gebäude aufgeführt werden muss. Die Homologen des Aethylens würden sich also bei fortgesetzter Anwendung unserer graphischen Bezeichnungsweise nach oben verlängern u. s. w. Was besonders gegen diese Formel zu sprechen scheint, ist der allerdings sehr wichtige Umstand, dass die nahen Beziehungen des Aethylens zu dem Glycol und der Glycolsäure dadurch gänzlich verdeckt werden. Man weiss nicht, wie man sich den substituirenden Sauerstoff der Säure gelagert denken soll. Bekanntlich ist Kolbe auch genöthigt gewesen, die Existenz eines zweiatomigen Glycolylradicales gänzlich zu läugnen.

*) Nothwendige Ausnahmen sind z. B. die Di- und Tricarbonsäuren, bei deren Entstehung zwei oder drei Kohlensäureatome mitwirken.

Es giebt keinen anderen Ausweg, als mit Buff, welcher ebenfalls die Constitution des Aethylens durch die Formel $C^{CH^3}_{H}$ ausdrückt, die Annahme zu machen, dass bei „Einwirkung von Chlor Substitution und Anlagerung gleichzeitig eintreten" („Grundlehren der theoret. Chemie" S. 82), um in dieser Weise zu der gewöhnlichen Chloräthylenformel: $Cl.H^2C.CH^2.Cl$ zu gelangen. Man muss dann aber auch mit demselben Verfasser die Chloridformel: $C^{CH^3}_{H}Cl^2$ einem anderen mit dem Aethylen $C^{CH^3}_{H}$ isomeren Kohlenwasserstoff anrechnen. Es lässt sich nämlich der bis zur vollen Evidenz bewiesene Unterschied zwischen der Aethyliden- und Aethylenmilchsäure $H.O.CO.CH^{CH^3}_{O.H}$ und $H.O.CO.CH^2.CH^2.O.H$ nicht übersehen. Unter solchen Umständen haben wir gar keinen Grund, die Richtigkeit der jetzt auch ziemlich allgemein angenommenen Ansicht zu bezweifeln, dass nämlich von den zwei in Verbindungen vorkommenden Complexen C^2H^4, Kolbe's Formel $C^{CH^3}_{H}$ dem mit dem Aldehyde verwandten Aethyliden zukomme, dagegen dem frei auftretenden C^2H^4 ausschliesslich die Formel $CH^2.CH^2$.*)

*) Ich habe meiner allgemeinen Auffassung gemäss Kolbe's $C^{CH^3}_{H}$ oder das aus dem Kohlenoxyde abgeleitete Aethylen durch die graphische Formel:



bezeichnet. Aus der Bildungsreaction durch Wasserentziehung von Alkohol ergiebt sich allerdings einfacher die graphische Formel:



Aber dieses wäre der nähere Ausdruck für das im freien Zustande nie auftretende Aethyliden mit dem entsprechenden Chloride:



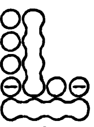
Handelte es sich nur darum, die Isomerie der beiden Körper C^2H^4 zu erklären, so könnte ich nach den von mir befolgten Grundsätzen keinen Anstand nehmen, die erstere der obigen graphischen Formeln als die wahre

Diese Formel lässt sich aber in zwei wesentlich verschiedenen Weisen auffassen, nämlich nach den graphischen Ausdrücken b) oder c). (S. 362.)

Die Formel $\left.\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right\}$ war ursprünglich die rein typische, d. h. es waren zwei, allerdings in ungewöhnlicher Weise condensirte Wasserstofftypen $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}$. Sie hat sich später nach und nach zu der atomistischen Formel b) befestigt. Der Körper wäre demnach, bei doppelter Bindung der Kohlenstoffatome, eine vollständig gesättigte Verbindung. Bei Annahme der fixen Atomigkeit liegt natürlich eine derartige Auffassung sehr nahe. Doch hat sich bekanntlich eben Frankland, welcher zur vollen Erkenntniss der veränderlichen Sättigungscapacität so ungemein viel beigetragen hat, besonders entschieden derselben angeschlossen, und führt sie auch bei der theoretischen Erklärung seiner glänzenden experimentellen Entdeckungen mit der strengsten Consequenz über die ganze organische Chemie aus. Es existiren demnach eigentlich keine ungesättigten combinirten Kohlenstoffverbindungen. Ueberall, wo man einen zweiatomig wirkenden Kohlenstoff annehmen konnte, wird die doppelte Bindung in Anspruch genommen. Diese Ansicht ist allerdings die bequemste. Man braucht nie in Zweifel zu gerathen über die gelegentlich obwaltende Sättigungscapacität des Elementes. Ich möchte nichts desto weniger in Zweifel ziehen, dass sie auch immer die un-

---

Aethylenformel zu bezeichnen. Es gäbe kaum einen Grund, eine Umlagerung der Atome bei Aufnahme von Chlor zu erwarten. Das Chloräthylen als:



wäre hinreichend verschieden von dem mit derselben Buchstabenformel: $C\begin{matrix}CH^3\\HCl^2\end{matrix}$ zu bezeichnenden Chloräthyliden. Nur die oben erwähnten Beziehungen des Aethylens zum Glycolyl machen mir die Formeln:

$$\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix} =$$

unbedingt wahrscheinlicher, um die Aehnlichkeit mit den anorganischen Paarungserscheinungen, von denen hier eigentlich die Rede ist, nicht zu erwähnen.

bedingt richtige sei, und zwar besonders in dem fraglichen und anderen damit analogen Fällen.

Die Formel:



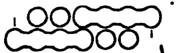
scheint von vornherein unmöglich, weil sie die Annahme eines dreiatomig wirkenden Kohlenstoffs einschliesst. Es hiesse ja besonders von meinem Standpunkte aus eine Ausnahme von den allgemeinen Sättigungsgesetzen zugeben, welche in bedenklichem Grade ihre Gültigkeit beeinträchtigen würde.

Es wurde wohl eben deshalb Buff veranlasst, die Formel a) für das freie Aethylen vorzuziehen. Butlerow, der allerdings mit Recht bemerkt, dass „die meisten derartigen Speculationen noch ins Gebiet der Hypothesen gehören", entgeht dieser Schwierigkeit leichter, weil seine s. g. Structurformel $\left\{\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right.$ eigentlich gar nichts über die wirkliche Lagerung der Atome auszusagen braucht (vgl. Lehrb. S. 81). So viel ich weiss, hat sich nur L. Meyer für die fragliche Formel, als wahre Constitutionsformel aufgefasst, bestimmter ausgesprochen (Ann. CXXXIX, 284).

Frankland schreibt das Aethylen, wie oben angegeben:



Kekulé denkt sich die doppelte Bindung, als aus zwei einfachen bestehend, d. h. das Aethylen



wird den geschlossenen Ketten angerechnet (Ann. CXXXVII, 134). Es wäre dieses eigentlich die vierte Formel des Aethylens.

Für Meyer, wie auch z. B. für Kekulé, wenn er in seinen Constitutionsformeln den Kohlenstoff dreiatomig auftreten lässt,*)

*) So hindert z. B. nichts für die Brenzschleimsäure die Formel:



mit 4 Atomen $\overset{III}{C}$ vorzuschlagen (Lehrb. II, 411), während doch die ganz normale Formel:



oder richtiger:

ebensogut die Erscheinungen erklärt.

handelt es sich ausschliesslich um die Berechtigung „der Annahme ungesättigter Affinitäten statt der meistens angenommenen mehrfachen Verbindung der C-atome". Es giebt aber wohl kaum einen Chemiker, der die Möglichkeit von ungesättigten Affinitäten läugnet, mag sie auch übrigens seinen theoretischen Ansichten anstehen oder nicht. Man kann z. B. bei der jetzt allgemein angenommenen Vieratomigkeit von C und Sn in keiner Weise das Kohlenoxyd und das Zinnchlorür unberücksichtigt lassen. Andererseits schliesst ja auch Kolbe's Aethylenformel dieselbe Annahme als Grundbedingung ein. Von unserem Standpunkte muss sich unerlässlich die Frage darauf beschränken, ob das combinirte C.C wirklich als selbständiges Ganzes functionire oder nicht.

Ist das erstere der Fall, wie es mir, dem früher Mitgetheilten zufolge, mehr als wahrscheinlich erscheinen muss, so handelt es sich nicht mehr um ein ganz anormal dreiatomiges C, sondern um ein in vollkommenster Uebereinstimmung mit den gewöhnlichen Sättigungsgesetzen abwechselnd 6-, 4- oder 2-atomiges C.

327. Es scheinen mir besonders folgende Gründe für diese Ansicht zu sprechen.

Das Fehlen der an und für sich gar nicht unwahrscheinlichen Verbindung $\overset{\text{II}}{C}{}^{CH^3}_{H}$ kann wenigstens in keiner Weise mehr auffallen, als das gänzliche Fehlen der entsprechenden Wasserstoffverbindung C^{H}_{H}. CH^4 bildet sich ohne Schwierigkeit, CH^2 gar nicht. Man könnte die Nichtexistenz der Verbindung $\overset{\text{II}}{S}O$ einigermaassen damit vergleichen. Es kommt doch hier auch ein anderer Umstand in Betracht, der beim Schwefel einen weit geringeren Einfluss ausübt, die sehr entschiedene Neigung des Kohlenstoffs sich selbst zu binden, und zwar, wie die Eisenmetalle, Cu, Hg etc., ohne Vermittlung eines zweiten Elementes. Wie 2 Atome $\overset{\text{II}}{Fe}O$ bei Einwirkung oxydirender Mittel nicht 2 Atome $\overset{\text{IV}}{Fe}O^2$, sondern 1 Atom $\overset{\text{VI}}{Fe}O^3$ geben, so tritt unter den Zersetzungsproducten der organischen Verbindungen (z. B. bei trockener Destillation, wobei in der Regel eine Erniedrigung der Sättigungscapacität erfolgt), nie das einfache CH^2, aber wohl, bei Vereinigung zweier Atome, das combinirte $\text{C}H^4$

auf. Der einzige Unterschied ist, dass diese Eigenschaft, sich selbst zu binden, in ganz besonderem Grade den Kohlenstoff kennzeichnet. Der entstandene Complex C kann somit auch ungesättigt fungiren, und andererseits bleibt das Paarungstreben hier nicht, wie beim Fe, Hg etc., bei zwei an einander gebundenen Atomen stehen.

Ist die Gelegenheit geboten, die gesättigte Verbindung zu geben, so entsteht diese in ganz ähnlicher Weise. 2 Atome Methyl in statu nascenti geben CH^6, das sich zum Methyl in Allem so verhält, wie das Aethylen zum Methylen, oder vielmehr nach der Vereinigung der Atome ebensowenig mit CH^3 zu thun hat, wie CH^4 mit CH^2. In beiden Fällen ist das einfache Kohlenstoffatom in dem neu entstandenen Complex verloren gegangen.

L. Meyer bemerkt (l. c. S. 283), dass seine „früher für nothwendig gehaltene Annahme einer Verschiedenheit der vier Affinitäten des Kohlenstoffs überflüssig erscheine, seit Schorlemmer erwiesen, dass die bisher angenommenen Unterschiede zwischen Aethylwasserstoff und Methyl (oder vielmehr Dimethyl) nicht bestehen und deshalb auch die Identität von Chlormethyl und einfach gechlortem Grubengas nicht mehr zweifelhaft ist.“ Meiner Ansicht nach beweisen diese Thatsachen ebensoviel für wie gegen die fragliche Annahme. Dürfen wir wirklich annehmen, dass die Versuche von Kolbe und Baeyer durch diejenigen von Berthelot widerlegt sind und dass also bei den verschiedenen Reactionen immer dasselbe CH^3Cl entsteht, so liesse sich daraus die Schlussfolgerung ziehen, dass in dem Körper CH^4, zufolge der electrochemischen Natur des Kohlenstoffatomes, das wasserstoffvertretende Chloratom immer dieselbe Stellung zu den noch rückständigen Wasserstoffatomen einnehmen müsse. Die Annahme einer Polarität des Kohlenstoffatomes, oder wenn man es lieber so ausdrücken will: einer Verschiedenheit der Kohlenstoffaffinitäten, wäre also durch das Fehlen von Isomeren des Chloräthylens sogar bestätigt, viel weniger überflüssig gemacht. Nimmt aber im Dimethyl und Aethylwasserstoff das hinzugetretene Methylatom dieselbe Stellung ein, wie das Chlor, so beweist die Identität dieser Körper ebensowenig gegen die vorausgesetzte Verschiedenheit. Liesse sich übrigens neben dem gewöhnlichen $H^3C.CH^3$ oder:

ein wirkliches Isomeres, etwa $CH^2(CH^3)H$ oder:

erhalten, so würde doch wahrscheinlich die Verschiedenheit, wegen der sehr ähnlichen Wirkungsart von H und CH^3, sehr schwach markirt hervortreten. Meyer scheint dagegen von der Voraussetzung auszugehen, dass, gemäss der

Annahme von Gerhardt, bei den Reactionen zwei Körper verschiedener Zusammensetzung $CH^3.Cl$ und $CH^2Cl.H$, etwa



entstehen, was sich aber durch nichts beweisen lässt, und folgert dann weiter, dass, weil diese Körper keine Verschiedenheit zeigen, auch die verschiedenen Angriffspunkte, woran die Chloratome gebunden sind, ganz einerlei Art sein müssen. Wählen wir, um die beiden Auffassungsweisen anschaulicher zu machen, die graphische Bezeichnung Frankland's, nach welcher sämmtliche Elemente durch Kreise angedeutet werden. Das Chlormethyl wäre dann z. B.:

O
|
O—O—⊖
|
O

Die reine Wasserstoffverbindung CH^4 kann natürlich, meiner Auffassung nach, an und für sich keine Auskunft geben über die Verschiedenheit der 4 Angriffspunkte, ebensowenig wie das Wasser H^2O oder O—O—O über die polare Natur des Sauerstoffatomes. Erst wenn ein Chloratom für Wasserstoff aufgenommen ist, wird die Verschiedenheit der Angriffspunkte erkennbar. Die Polarität des Atomes muss sich geltend machen. Es entsteht die Chlorverbindung des Methylradicales. Isomere Verbindungen sind kaum wahrscheinlich, obgleich allerdings möglich. Wenn aber dem so ist, so muss ein zweites eintretendes Chloratom, je nachdem es sich dem früheren entgegengesetzt, d. h. nach obiger Bezeichnung links anlagert oder z. B. unten seinen Platz einnimmt, das Resultat der Substitution zu einem ganz verschiedenen machen. Im ersteren Falle, gewissermaassen dem Cl.O.Cl entsprechend, liesse sich denken, dass sich auch das zweite Chloratom, gleichwie das zuerst eingetretene, extraradical, aber entschieden schwächer negativ gegen das gemeinschaftliche CH^2 verhalten sollte. In diesem würde die zweisäurige Natur des CH^2 undeutlicher hervortreten. Allerdings sind diese beiden denkbaren Körper bis jetzt unvollständig bekannt. Doch scheint es kaum zweifelhaft, dass wir in dem von Butlerow aus Jodmethylen dargestellten CH^2Cl^2 den ersteren, in dem von Regnault aus Chlormethyl erhaltenen dagegen den letzteren zu suchen haben. Endlich wäre CCl^3H gewissermaassen eine Umkehrung des ersten oder $CH^3.Cl$ und demnach aus demselben Grunde wahrscheinlich immer derselben Art. Denken wir uns dagegen die Verhältnisse nach Meyer's Auffassung, so müssten auch nach dem Zutritte des ersten Chloratomes die Angriffspunkte einerlei Art bleiben, denn einen Einfluss vom Eintreten des Chloratomes annehmen, hiesse ja die Polarität des Kohlenstoffs zugeben. Es müsste gleichgültig sein, ob das zweite Chloratom sich rechts oder links oder unten anlagert, ein isomeres Chlormethylen und gechlortes Chlormethyl $CClH^2Cl$ und CH^2Cl^2 wären nicht annehmbar. Aber man müsste die Schlussfolgerung noch weiter führen. Auch für die Aethylverbindungen müsste dasselbe gelten. Wir nehmen an, es existire nur ein

C^2H^6, nur ein einziges C^2H^5Cl. Unter den 6 möglichen Fällen wählen wir den folgenden als Beispiel:

```
    O   O
    |   |
O—O—O—⊖
    |   |
    O   O
```

Wenn nun die Kohlenstoffaffinitäten nicht verschieden wären, so müsste derselbe Körper resultiren, ob sich ein zweites Chloratom am entgegengesetzten Orte links lagert oder ob es z. B. eins der rechts liegenden Wasserstoffatome vertritt. Wir kennen aber hier mit Bestimmtheit zwei wirkliche Isomere, etwa C^2ClH^4Cl und C^2H^4ClCl. Die Schlussfolgerung war also unberechtigt. Wir müssen entweder annehmen, dass zwei Kohlenstoffatome verschiedener Art sein können, was doch kaum zu verstehen wäre, oder wir müssen zugeben, dass eben die Verschiedenheit der Kohlenstoffaffinitäten bewirke, dass es keineswegs gleichbedeutend ist, ob ein Chloratom sich hier oder dort anlagert. Kurz, das Fehlen von Isomeren der Monochlorderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe kann in keiner Weise der Polarität des Kohlenstoffatomes widersprechen, die thatsächlich bewiesene Existenz von Isomeren der höheren Chlorderivate nöthigt unerlässlich zur Annahme einer solchen. Der unverkennbare Einfluss der gegenseitigen Lagerung der Atome wäre nicht zu verstehen, wenn sich nicht der Einfluss des polaren Gegensatzes darin ausspräche.

328. Nachschrift. Ich finde hier den angemessensten Platz, einige während der letzten Jahre angeregte Fragen kurz zu berühren, die mit der allgemeinen electrochemischen Auffassung zu nahe zusammenhängen, um hier ganz unberücksichtigt zu bleiben, und ausserdem zu dem soeben Angeführten in nächster Beziehung stehen.

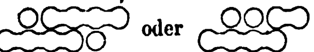
In Bezug auf die oben erwähnten Gründe gegen die Annahme einer verschiedenen Wirkungsart der Kohlenstoffaffinitäten, konnten wir auf den von Meyer hervorgehobenen Fall von fehlender Isomerie bei den Körpern CH^3Cl und C^2H^6 schon deshalb kein besonderes Gewicht legen, weil es noch unentschieden ist, ob es sich hier wirklich um Körper verschiedener Zusammensetzung handelt. Popoff hat uns aber in den Acetonen einen ähnlichen Fall kennen gelehrt (Zeitschr. f. Chem. VIII, 577; X, 683), wo bei zweifellos verschiedener Lagerung der Atome doch keine erkennbare Verschiedenheit vorliegt. Er hat nämlich gezeigt, dass Methyläthylaceton und Methylamylaceton ganz derselben Art sind, mögen sie, das erstere aus Zinkmethyl und Chlorpropionyl oder aus Zinkäthyl und Chloracetoyl, das zweite aus Zinkmethyl und Chlorcaproyl oder aus Zinkamyl und Chloracetoyl dargestellt werden. $C^2H^5.CO.CH^3$ und $CH^3.CO.C^2H^5$, $C^5H^{11}.CO.CH^3$ und $CH^3.CO.C^5H^{11}$, oder nach graphischer Bezeichnung:

R ⊖ R und R ⊖ R

geben weder im Siedepunkt, in der Dichtigkeit, im Geruch, noch in den Producten der Oxydation einen Unterschied zu erkennen, und werden des-

halb als identisch bezeichnet. Es wird hieraus der Schluss gezogen, dass „die zwei extraradicalen Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs“ nicht verschieden seien.

Einem Chemiker, welcher überhaupt keinen Grund findet, mit Berzelius zwischen dem links und rechts Geschriebenen einen bestimmten Unterschied zu machen, muss es ganz ungereimt vorkommen, hier eine wirkliche Isomerie anzunehmen, da man nur die eine Formel herumzudrehen braucht, um die andere zu erhalten. Aber auch vom electrochemischen Standpunkte möchte kein augenfälliger Unterschied zu erwarten sein. Die polaren Verschiedenheiten der Angriffspunkte können, besonders bei einem mehratomigen Elemente so unbestimmter Natur wie dem Kohlenstoff, nur dann deutlich zum Vorschein kommen, wenn ein kräftig polares, von Aussen hinzutretendes Atom auf die Verwandtschaftskräfte des als Grundlage dienenden Atomes modificirend einwirkt, etwa wie ein kräftig wirkender Magnet die schwach hervortretende Kraft eines anderen zur erhöhten Thätigkeit ruft. Tritt also ein Chloratom ein, so haben wir allen Grund zu erwarten, dass es nicht gleichgültig ist, wo sich ein zweites Chloratom anlagert, während dagegen der Einfluss eines eintretenden Methylatomes weit schwächer sein muss. Ueberhaupt kennen wir über die Gesetze der Isomerie noch sehr wenig. Jedenfalls lässt sich nicht von vornherein der Satz aufstellen, dass eine verschiedene Lagerung der Atome verschiedene physikalische Eigenschaften unbedingt hervorrufen müsse. Wo die räumliche Umlagerung eine ganz veränderte Wirkungsart der Atome zur Folge hat, muss natürlich mit grosser Wahrscheinlichkeit auch der neugebildete Körper veränderte Eigenschaften zeigen. Es kann also nicht Wunder nehmen, dass z. B. cyansaures Ammoniumoxyd und Harnstoff $H^4\overset{V}{N}.\overset{II}{O}.\overset{III}{N}\overset{II}{C}$ und $H^2\overset{III}{N}.\overset{IV}{C}O.\overset{III}{N}H^2$ ganz verschiedene Körper sind. Nicht nur ist die Sättigungscapacität von C und N verändert, sondern auch statt des Amphidsalzes eine wahre Kohlenstoffverbindung entstanden. Nehmen wir mit Recht an, dass in den beiden zweibasischen Säuren der Formel: $H.O.CO.C^2H^2.CO.O.H$ der gemeinschaftliche Paarungscomponent C^2H^2 graphisch entweder:



($\overset{IV}{C}H.\overset{IV}{C}H$ oder $\overset{IV}{C}H^2.\overset{II}{C}$) zu bezeichnen ist, so müssen wir in der verschiedenen Bindung und noch mehr in dem 4-werthigen oder zum Theil 2-werthigen Kohlenstoff einen hinreichenden Grund finden für die sehr verschiedenen Eigenschaften der Fumarsäure und Maleinsäure. Wo dagegen der allgemeine Bau des Ganzen derselbe ist und nur der gegenseitige Platz zweier Elementaratome oder überhaupt zweier Radicale verändert, da scheint die Verschiedenheit der Eigenschaften um so weniger deutlich hervorzutreten, je electrochemisch ähnlicher die Radicale wirken. So ist z. B. die Isomerie des Bromacetoylchlorides und des Chloracetoylbromides

$$BrCH^2.COCl \text{ und } ClCH^2.COBr$$

nicht zweifelhaft, aber die beiden Körper zeigen nach de Wilde „gleiche physikalische Eigenschaften, d. h. gleichen Siedepunkt und nahezu gleiches

spec. Gew." (Zeitschr. f. Chem. VII, 439.) Das von Schmitt und Glutz (Deutsch. Chem. Ges. H. 14, S. 166) soeben beschriebene interessante Zersetzungsproduct des Rhodanäthyls mit Schwefelsäure hat nicht nur dieselbe Zusammensetzung, wie das xanthogensaure Aethyl von Zeise und Debus, sondern auch „der Siedepunkt und das specifische Gewicht stimmen so genau überein", dass die Entdecker anfangs diesen Aether erhalten zu haben glaubten, und doch ist die Verschiedenheit der Lagerung gewiss nicht unbedeutend, nämlich:

$$C^2H^5.\ddot{S}.CO.\ddot{S}.C^2H^5 \text{ und } C^2H^5.\ddot{S}.CS.\ddot{O}.C^2H^5.$$

Ohne merkbare äussere Veränderung haben Sauerstoff und Schwefel als Amphide und Säurebilder den Platz getauscht. Ein ganz anderes Verhältniss würde gewiss eintreten, wenn z. B. Sauerstoff und Wasserstoff mit einander den Platz getauscht hätten. Die Körper

$$C^2H^5.\ddot{S}.CO.\ddot{S}.C^2H^5 \text{ und } C^2H^5.\ddot{S}.CH^2.\ddot{S}.C^2H^3O$$

wären ohne Zweifel wesentlich verschieden. Bei dem oben angeführten Beispiele des gechlorten Chloräthyls haben wir einen factisch nachgewiesenen, ganz ähnlichen Fall kennen gelernt, wo ein Umtausch von Chlor gegen Wasserstoff eine leicht erkennbare Verschiedenheit veranlasst. $H^3C.CHCl^2$ (Chloräthyliden) und $ClH^2C.CH^2Cl$ (Chloräthylen) zeigen z. B. eine Siedepunktsdifferenz von 26° (85° und 57). Bei den Isomeren der Formel $C^3H^6O^2$ begegnen uns Beispiele beider Fälle. Formylsaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd zeigen „fast genau dieselben Eigenschaften" (Kolbe's Lehrb. I, 638); bei der Propionsäure dagegen liegt der Siedepunkt bis zu 82° höher (137° statt 55). Es sind drei ähnlich zusammengesetzte Amphidverbindungen:

$$CH^3.CH^2.\ddot{O}.CO.H$$

$$CH^3.\ddot{O}.CO.CH^3$$

$$H.\ddot{O}.CO.CH^2.CH^3,$$

von denen aber nur die beiden ersteren vollkommene Neutralität zeigen. Die positiven Aethyl- und Methyl-, die negativen Formyl- und Acetoylradicale spielen beiderseits electrochemisch nahezu ganz dieselbe Rolle, während dagegen der Wasserstoff am amphogenen Sauerstoff gebunden ganz anders functionirt und dem entschiedenen Säureradicale (Propionyl) das electrochemische Gegengewicht nicht zu halten vermag. Der Butylalkohol:

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.\ddot{O}.H$$

und der Aethyläther:

$$CH^3.CH^2.\dot{O}.CH^2.CH^3$$

sind Isomere derselben Art. Der leicht vertretbare Hydratwasserstoff wirkt in wesentlich anderer Weise als das fest gebundene Kohlenstoffradical des Anhydrides. Die Siedepunktsdifferenz beträgt auch hier 82° (116° und 34°). Unter solchen Umständen ist es wenig auffallend, dass zwei Acetone, in welchen die einander vertretenden Radicale ganz ähnlicher Natur sind und ausserdem beide demselben Kohlenstoffatome angelagert, keine nachweisbaren physikalischen Verschiedenheiten zu erkennen geben.

329. Aber die Acetone zeigen sich ja auch chemisch identisch, das Verhalten zu Oxydationsmitteln ist ja ganz dasselbe, während sonst überall wenigstens die verschiedenen Zersetzungsproducte, z. B. von den beiden Haloidderivaten der Essigsäure, von dem Formyläthyl- und dem Acetoylmethyläther, das zweifellose Vorhandensein einer wahren Isomerie ankündigen. Nur in diesem besonderen Falle lässt sich die synthetisch dargelegte Isomerie nicht auch analytisch nachweisen.' Auch wenn man nicht berücksichtigt, dass hier eigentlich von einer Zersetzung ganz anderer Art die Rede ist, so lässt sich doch auch dieses abweichende Verhalten ohne Schwierigkeit erklären. Auch trotz der besagten chemischen Aehnlichkeit könnten die Acetone verschieden sein, oder richtiger, sogar diese Aehnlichkeit braucht nicht der Polarität des Kohlenstoffatomes zu widersprechen. Wir wissen genügend aus der Erfahrung, dass bei gegenseitiger Bindung zweier Kohlenstoffradicale nicht mehr von selbständig wirkenden Radicalen die Rede sein kann. Die Bindung ist zu innig, um durch gewöhnliche, electrochemisch wirkende Impulse aufgehoben zu werden. Die vorher getrennten Radicale bilden ein gemeinschaftliches Ganze oder, nach unserer Ausdrucksweise, sie paaren sich mit einander. Wie also beim Eintreten des Methyls für Wasserstoff in den Complex der Sumpfluft oder des Benzols, oder, mit anderen Worten, beim Binden des Methyls an das Methyl- oder Phenylradical ganz neue Kohlenwasserstoffe, der Aethylwasserstoff ($CH^3.CH^3 = C^2H^6$) und das Toluol ($C^6H^5.CH^3 = C^7H^8$) entstehen, so lässt sich allerdings vom atomistischen Standpunkte aus nicht erwarten, dass z. B. die an einander gebundenen Acetoyl- und Aethyl- oder Propionyl- und Methylradicale:

$$CH^3.CO + CH^2.CH^3 \text{ und } CH^3.CH^2.CO + CH^3,$$

auch nach der Verbindung als solche wirken. Die Unhaltbarkeit einer solchen Ansicht ist durch die Versuche von Popoff weiter bestätigt. Auch die Acetone treten gewissermaassen als neue Kohlenwasserstoffe auf: C^3OH^6, C^4OH^8 u. s. w. Nur ist wegen der Gegenwart von Sauerstoff im Innern des Complexes die Bindung des Ganzen loser geworden und die Einwirkung von oxydirenden Agentien eine wesentlich andere. $CH^3.C^6H^5 + O^3$ giebt, indem H^2 des Methyls gegen O substituirt wird, $H.O.CO.C^6H^5 + H^2O$; in gleicher Weise würde das Methylmethyl $CH^3.CH^3$, wenn sich auch hier die Oxydation ausführen liesse, mit 3 At. O aller Wahrscheinlichkeit nach $H.O.CO.CH^3 + H^2O$ geben. Beim Aceton ist dagegen kein Grund anzunehmen, dass auch hier ein nach Aussen liegendes Methyl ohne Weiteres oxydirt werde. Es muss unerlässlich die Kette dort zerreissen, wo die zu bildende Säure schon zum grössten Theil fertig vorliegt, mag nun zu Folge der verschiedenen Entstehungsreactionen das Aceton

$$CH^3.CH^2.CO.CH^3 \text{ oder } CH^3.CO.CH^2.CH^3$$

geschrieben werden. Das Carbonyl CO braucht nur O.H zu binden, um als Säure zu wirken. Es fragt sich aber, an welcher Seite des Carbonyls die Bindung aufgehoben, Wasserstoff zur Bildung der Hydrate abgeliefert und der substituirende Sauerstoff in Empfang genommen werde. Die Vermuthung liegt nahe, dass der Sauerstoff eher das Methylen, in dem sich die gerade ent-

sprechende Wasserstoffmenge findet, als das dreiatomige Methyl angreife, und dass diese, auf der allgemeinen Natur des Kohlenstoffs beruhende Vorliebe hier kräftiger wirke, als die bei der grossen Aehnlichkeit der angebundenen Radicale allerdings sehr wenig ausgesprochene Verschiedenheit der nach Aussen thätigen Angriffspunkte des Carbonyls. Die electrochemischen Beziehungen des ganzen Complexes müssten also denjenigen der einzelnen Kohlenstoffatome den Platz räumen. Die Reaction wäre also in beiden Fällen ganz dieselbe:

$$CH^3.CH^2.CO.CH^3 + O^3 = CH^3.CO.O.H + H.O.CO.CH^3 \text{ und}$$
$$CH^3.CO.CH^2.CH^3 + O^3 = CH^3.CO.O.H + H.O.CO.CH^3.$$

Es entstände nur Essigsäure, wie in ähnlicher Weise, sowohl aus $C^4H^7.CH^2.CO.CH^3$ wie aus $CH^3.CO.CH^2.C^4H^7$ Valeriansäure $C^4H^7.CO.O.H$ und Essigsäure $H.O.CO.CH^3$. Es liesse sich dagegen nach dieser Auffassung nicht voraussehen, wie z. B. bei den aus Zinkäthyl und Chlorcaproyl oder aus Zinkamyl und Chlorpropionyl dargestellten Acetonen die Oxydation verlaufen würde. Bei $C^4H^7.CH^2.CO.CH^2.CH^3$ und $CH^3.CH^2.CO.CH^2.C^4H^7$ wäre die Wahl frei, es könnten sich ebensowohl Essigsäure und Caproylsäure, wie Propionsäure und Valeriansäure bilden. Entstehen nicht, was doch vielleicht am wahrscheinlichsten ist, in beiden Fällen alle 4 Säuren gleichzeitig, so könnte sich möglicherweise die sonst nicht nachzuweisende Verschiedenheit geltend machen. Bilden sich wirklich in jenem Falle, indem das relativ negative Aethyl Sauerstoff aufnimmt, Essig- und Caproylsäure, in diesem dagegen umgekehrt Valerian- und Propionsäure, so wäre die Frage wirklich experimental entschieden. Sei aber dem wie es wolle, die Ergebnisse von Popoff's Untersuchung schliessen die polare Verschiedenheit der beiden extraradicalen Kohlenstoffaffinitäten nicht aus. Es können Isomere gedacht werden, die sich weder physikalisch noch chemisch experimental von einander unterscheiden lassen.

330. Wir gehen jetzt zu einem anderen Gegenstande über, der in letzter Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat, und noch unmittelbarer dem Bereiche der electrochemischen Beziehungen angehört.

Es ist bekanntlich die Frage angeregt worden, wo sich in einem organischen Complexe z. B. ein zweites substituirendes Chloratom anlagert, ob die Kohlenstoffatome vermieden werden, an denen sich Chlor schon vorher findet, oder umgekehrt, ob eben diese mit entschiedener Vorliebe in Angriff genommen werden.

Kekulé stellte, gelegentlich der Entwicklung seiner Theorie der aromatischen Verbindungen, die erstere Annahme auf: „Ein zweites in das Monobromderivat eintretendes Bromatom wird die Nähe des schon vorhandenen Broms möglichst vermeiden; es wird einen möglichst entfernten Ort aufsuchen, weil dort die Summe der noch wirksamen Anziehungen eine möglichst grosse ist“ u. s. w. (Ann. CXXXVII, 174; Lehrb. II, 553.)

Andererseits hatte sich durch das Experiment zweifellos ergeben, dass gleichwie im gechlorten Chloräthyl $C^2H^4Cl^2$ die ganze Chlormenge demselben Methylatome, so auch in dem s. g. Monochloräther $C^4H^8Cl^2O$ die beiden Chloratome demselben Aethylatome angerechnet werden mussten (Lieben, Ann. CXL, 236).

Hierauf, sowie auf eigene Beobachtungen gestützt, stellt nun **Markownikoff** (Ann. CXLVI, 339) den Satz auf, dass „das den Wasserstoff vertretende Chlor dem ihm benachbarten Wasserstoffatome die Fähigkeit ertheilt, leichter substituirt zu werden, und dass auch andere Elemente, wie der Sauerstoff, eine ähnliche Rolle wie das Chlor spielen können.“ Uebrigens hatte Buff schon früher auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht (Grundl. d. theor. Chem. S. 189), und auch Baeyer gleichzeitig eine ähnliche Ansicht ausgesprochen.

Markownikoff, dessen Ansicht also derjenigen von Kekulé ganz entgegengesetzt ist, bemerkt bezüglich dieser, dass „sie auf den Ueberbleibseln der früheren electrochemischen Theorie basirt ist.“ Es hat also Kekulé's Theorie über „die wirkliche Lagerung der Atome“ auch zum Anwenden „der electrochemischen Hypothese“ geführt.

Uebrigens können aus „den Ueberbleibseln der früheren electrochemischen Theorie“ in Bezug auf die hier vorliegende Frage verschiedene Folgerungen gezogen werden. Berzelius lehrte uns eigentlich nur, dass ein electrochemischer Gegensatz wirklich existirt, dass die Radicale und ihre Oxyde dieses Gegensatzes wegen chemisch einander binden. Die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie ähnelten besonders darin den Elementen der anorganischen, dass sie in ihren Verbindungen denselben Gegensatz zu erkennen gaben. Die metaleptischen Erscheinungen führten zum Auflösen der Radicale in ihre Paarungscomponenten, bei deren chemischer Bindung der electrochemische Gegensatz in eigenthümlich geringem Grade sich geltend machte. Bei den Substitutionen innerhalb des Radicales einige Vermuthungen über die Art der Lagerung auszusprechen, war deshalb gar nicht zulässig, höchstens konnte es heissen, dass z. B. beim Einwirken des Chlors auf Anilin nur der Paarling angegriffen werde. Das Chloranilin entsprach der Formel $C^{12}H^{6}Cl.NH^{2}$, aber wo im Kohlenstoffcomplexe das Chlor eintrat, konnte nicht erörtert werden. Auch bei unserer sehr erweiterten Kenntniss von den quantitativen Verbindungsgesetzen waren die Schwierigkeiten der Vorausbeurtheilung beinahe ganz dieselben wie früher, weil eben die qualitativen Verschiedenheiten, die uns zur Leitung dienen sollten (der z. B. beim Chlor und Wasserstoff sonst so scharf hervortretende electrochemische Gegensatz), bei Bindung der Elemente an den organischen Kohlenstoff beinahe ganz verwischt werden. Es musste wenigstens in einigen Fällen die Art der Anlagerung experimental entschieden werden, ehe sich auch hier die electrochemischen Grundsätze mit einigem Erfolge in Anwendung bringen liessen.

Man kann entweder, mit Berzelius den Gegensatz der Radicale in erster Hand berücksichtigend, die electrochemischen Verhältnisse des ganzen Complexes als solchen zu beurtheilen suchen, oder mit Kekulé (und gewissermaassen auch mit Markownikoff) jedes einzelne Kohlenstoffatom, als für sich wirkend annehmen. Setzen wir den möglichst einfachen Fall voraus. Finden wir Anlass im Wasser H^2O den beiden Wasserstoffatomen eine electrochemisch verschiedene Rolle anzurechnen und, dieser Ansicht nach, die Formel:

$\overset{+}{H}.\overset{-+-}{O}.H$ zu schreiben, so folgt von selbst, dass wir das substituirende Chlor rechts angelagert denken müssen, nach der Formel: $\overset{+}{H}.\overset{-+-}{O}.Cl$. Die polare Wirkungsart des Sauerstoffatomes tritt noch entschiedener hervor.

In sämmtlichen Amphidverbindungen oder, nach typischer Ausdrucksweise, in sämmtlichen Derivaten des Wassers nimmt der Sauerstoff dieselbe hervorragende Stellung ein. Wir könnten ihn als den Mittelpunkt bezeichnen, um den sich der electrochemische Gegensatz concentrirt. Das einfachste Beispiel liefert uns der Alkohol: $H^3C.H^2C.\overset{\shortparallel}{O}.H$.

Wirkt Chlor darauf ein, so müssen wir uns als das Wahrscheinlichste denken, dass auch hier der als Säureradical fungirende Wasserstoff zunächst substituirt werde. Es entstände die Aethylverbindung der unterchlorigen Säure $H^3C.H^2C.\overset{\shortparallel}{O}.Cl$. Aber die Salze dieser Säure sind überhaupt sehr unbeständig. Um die Bindung des einatomigen Chlors an Sauerstoff haltbar zu machen, wirkt das Aethylradical noch zu schwach. Wie bei Einwirkung von Chlor auf Wasser das wahrscheinlich zuerst entstehende H.O.Cl sich unmittelbar in HCl und freien Sauerstoff zersetzt, so tritt auch hier bei der kräftig vorsichgehenden Reaction eine Umlagerung der Atome ein. Aus $H^3C.H^2C.O.Cl$ entsteht HCl und $H^3C.HCO$ oder $H^3C.COH$. Es wird also eigentlich erst das Aldehyd der substituirenden Einwirkung des Chlors unterworfen, und kein Substitutionsproduct des Alkohols erhalten.

Als Beispiele von Amphidverbindungen führen wir ferner an:

den Aethyläther: $H^3C.H^2C.\overset{\shortparallel}{O}.CH^2.CH^3$ und

den Essigäther: $H^3C.H^2C.\overset{\shortparallel}{O}.CO.CH^3$.

Das im Aethyläther nur in Folge seiner Stellung im ganzen Complexe relativ negative Aethylradical hat sich im letzteren Falle verstärkt durch Aufnahme von Sauerstoff. Dass sich dieser säurebildende Sauerstoff in der Nähe des amphogenwirkenden Sauerstoffatomes anlagert, und nicht, z. B. nach der Formel: $CH^3.CH^2.\overset{\shortparallel}{O}.CH^2.CHO$, einen davon möglichst entfernten Ort aufsucht, kann uns in keiner Weise auffallend scheinen, auch wenn es nicht durch das Experiment zur Gewissheit gebracht wäre, dass im Radicale der Essigsäure Carbonyl, mit Methyl gepaart, enthalten ist.

Lassen wir nun auf den Aethyläther Chlor einwirken, so könnte man auch hier ein einfaches Abscheiden des negativen Aethylatomes erwarten. Die Erfahrung lehrt uns aber hinreichend, dass überhaupt den freien Haloiden die Fähigkeit abgeht, die äusserst kräftige Bindung des amphogenen Sauerstoffs an Kohlenstoff aufzuheben. Der Salzbilder kann nur innerhalb des Radicals substituirend wirken. Es liegt dann allerdings die Annahme nicht fern, dass erstens auch hier das negative Glied (das nach herkömmlicher Weise rechts geschriebene Aethylatom) den modificirenden Einfluss zunächst erleidet, zweitens dass sich die Chloratome in der Nähe des Sauerstoffatomes lagern, dessen polarer Wirkungsart sie zur Stärkung dienen sollen, und endlich drittens, dass besonders leicht auf einmal zwei Chloratome eintreten, um den sonst für Sauerstoff bereit stehenden Raum vollständig

auszufüllen. Wir erhielten demgemäss den dem Essigäther entsprechenden Körper: $CH^3.CH^2.\overset{\|}{O}.CCl^2.CH^3$.

Wirkten hier nicht die electrochemischen Beziehungen des ganzen Complexes, sondern als besondere Anziehungssphäre **nur** jedes einzelne Atom für sich, so ist schwierig einzusehen, warum nicht entweder nach Kekulé's Ansicht viel eher: $ClH^2C.H^2C.\overset{\|}{O}.CH^2.CH^2Cl$ entsteht oder nach Markownikoff's Auffassung wenigstens ebenso gern: $H^3C.HClC.O.CClH.CH^3$, wenn übrigens der amphogene Sauerstoff ebenso kräftig zur Substitution befähigen soll, wie das Chlor selbst. Uebrigens kann auch von unserem Standpunkte aus diese Formel nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Die Existenz des Aethyläthers selbst könnte auch ihre Annahme zulässig machen, wenn sie gleich aus mehreren Gründen weniger wahrscheinlich erscheinen muss, als die oben angeführte.

Die bei der Bindung an Kohlenstoff in hohem Grade modificirten Eigenschaften des Chlors lassen allerdings schwierig voraussehen, wie bei fortgesetzter Reaction die Substitution verlaufen werde; entweder, was doch jetzt ziemlich überflüssig scheinen könnte, zur weiteren Stärkung des negativen Gliedes, indem CH^3 (rechts) in Angriff genommen wird, oder zum Wiederherstellen der ursprünglichen Verhältnisse, indem H^2 auch im zweiten CH^2 substituirt wird. Wir wissen aus der Erfahrung, dass das Letztere eintrifft. Es entsteht ein Analogon des Essigsäureanhydrides $H^3C.Cl^2C.\overset{\|}{O}.CCl^2.CH^3$,*) gleichwie beim Chloriren des Essigäthers das entsprechende $H^3C.Cl^2C.O.CO.CH^3$ entsteht.

Ein 5., 6. und 7. Chloratom tritt wahrscheinlich in das Methyl des negativen Gliedes ein, bis endlich der vollständig chlorirte Methyläther die Einwirkung des Salzbilders abschliesst.

Die Formeln $H.O.CO.CBrH.CH^3$ der Brompropionsäure und $H.O.CO.CBrH.CH^2.CH^3$ der Brombuttersäure wären allerdings auch meiner Auffassung nach nicht unwahrscheinlich. Nur fehlt hier die Analogie einerseits mit einer entsprechenden Sauerstoffverbindung, andererseits mit den Substitutionsproducten der Essigsäure. Wir wissen doch, wie leicht die Analogieschlüsse irre leiten.

Lassen wir Chlor auf das s. g. freie Methyl einwirken, so erhalten wir in der Verbindung $H^3C.CH^2.Cl$ ein organisches Analogon der anorganischen Haloidverbindungen, worin wir den Kohlenstoffcomplex C^2H^5 als positives Radical bezeichnen. Schon um die Eigenschaften des Aethyls als Radical zu erklären, können wir uns die beiden Kohlenstoffatome an und für sich als polar wirkendes Ganze denken, dessen verschiedene Aeusserung der electrochemischen Kraft doch erst beim Anbinden des negativen Chlors deutlich hervortritt. Es widerspricht dieser Auffassung nicht, wenn wir annehmen wollten, dass bei fortgehender Einwirkung auch die

*) Wenden wir Markownikoff's Regel an, so wirkt hier wenigstens der Sauerstoff kräftiger als das Chlor.

nächst hinzutretenden Chloratome sich an derselben negativen Seite des Ganzen anlagern, bis endlich in $CH^3.CCl^2.Cl$ das vollkommene Analogon des Acetoylchlorides $CH^3.CO.Cl$ vorliegt.

Bezüglich der Bemerkung Markownikoff's, dass in dem s. g. Trimethylformen $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}CH$ „die Kohlenstoffatome dem letzten Wasserstoffatome des Formens die Fähigkeit ertheilen, leicht durch Chlor vertreten zu werden", möchte es viel einfacher heissen: das durch Methyl vollständig substituirte Methyl ist noch kräftiger positiv, als das Methyl selbst, d. h. es muss noch viel leichter das vierte negative Wasserstoffatom gegen Chlor austauschen. Wie NMe^4 stärker positiv wirkt als NH^4, so CMe^3 als CH^3.

331. Zur Ergänzung obiger Auseinandersetzung muss noch bemerkt werden, dass wenn auch, wie oben angenommen, die electrochemischen Verhältnisse des ganzen Complexes, die Beziehungen der einander bindenden Radicale u. s. w. auf den Verlauf der Substitutionen bestimmend einwirken müssen, dieses doch die Annahme nicht ausschliesst, dass auch die polaren Eigenschaften eines jeden einzelnen Kohlenstoffatomes im gewissen Grade die Verwandtschaftserscheinungen bedingen. Es liesse sich also denken, dass, wegen der sehr geringen Verschiedenheit in der Wirkungsart der beiden mittleren Angriffspunkte des Kohlenstoffs, ein innerhalb des Complexes liegendes Kohlenstoffatom mit besonderer Begierde zwei Chloratome aufnehme (○⊖ gehe sehr leicht in ⊖⊖ über), dagegen ein nach Aussen liegendes, also mit drei Angriffspunkten wirkendes, besonders leicht entweder ein oder drei Chloratome als Vertreter des Wasserstoffs binde. ○○○⊖ und ⊖⊖⊖ wären mehr normal oder entsprächen besser der allgemeinen electrochemischen Natur des Kohlenstoffs als die Zwischenstufe ○⊖⊖. Es ist also im ersteren Falle das Monoproduct gewöhnlich schwieriger zu erhalten oder fehlt bisweilen ganz, gleichwie unter den letzteren drei Verbindungsformen die mittlere am schwierigsten darstellbar zu sein scheint, und zwar um so mehr, je kräftiger negativ der Salzbilder wirkt.

Mit diesen beiläufigen Bemerkungen habe ich nur zeigen wollen, dass ich, in keiner Weise die Wichtigkeit von Markownikoff's Erfahrungssatz übersehend, doch darin keinen Anlass finden kann, die Berechtigung der electrochemischen Auffassung zu bezweifeln. Nur ist diese Auffassung noch zu wenig ausgebildet, um ein für alle Mal entscheidende Schlussfolgerungen zu gestatten, wo es sich um so verwickelte Verhältnisse handelt, wie die organischen Paarungs- und Substitutionserscheinungen, bei welchen der Gegensatz so eigenthümlich verdeckt ist. Auch als nackter Erfahrungssatz aufgefasst, besitzt die Regel von Markownikoff keine unbeschränkte Gültigkeit. Wir wissen z. B., dass verschiedene äussere Umstände, verschiedene Temperatur u. s. w. öfters verschiedene Substitutionsproducte zur Folge haben. Benzylchlorid $C^6H^5.CH^2Cl$, mit Jod versetzt, bildet bei

Einwirkung von Chlor Dichlorbenzylchlorid $C^6H^3Cl^2.CH^2Cl$, nicht der Regel gemäss $C^6H^5.CCl^3$. Dichlortoluol $C^6H^3Cl^2.CH^3$ bildet nach Beilstein (Zeitschr. f. Chem. X, 513) in der Siedhitze mit Chlor denselben Körper, nicht, wie man erwarten müsste, Trichlortoluol $C^6H^2Cl^3.CH^3$. Das Bichlorderivat des Methyläthers ist nicht, gemäss Markownikoff's Regel und wie man übrigens aus der Analogie mit dem Aethyläther erwarten könnte, $H^3C.\overset{\shortparallel}{O}.CHCl^2$, sondern $ClH^2C.\overset{\shortparallel}{O}.CH^2Cl$. Wie es scheint, wirkt hier die soeben bemerkte Vorliebe des CH^3 nur ein Chloratom zu binden. In jedem Falle entscheidet nicht das zuerst eingetretene Chloratom über den Platz des nächst folgenden.

Was speciell die Substitutionsproducte des Benzols betrifft, so versagt unsere Auffassungsweise hier gänzlich ihren Dienst, insofern es sich nur um geschlossene Ketten handelt. Die eleganten Hypothesen Kekulé's über die Art der Lagerung der nach und nach eintretenden Bromatome können bei dieser Voraussetzung ebenso berechtigt sein, wie irgend eine andere.

332. Nach diesen Abschweifungen kehren wir zu dem Gegenstande zurück, mit dem wir uns zunächst beschäftigten, nämlich zu der Frage über die Berechtigung der Aethylenformel $H^2C.CH^2$ oder allgemeiner der Annahme selbständig wirkender, combinirter Kohlenstoffatome.

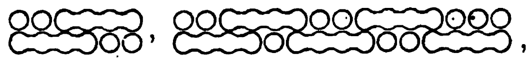
Wie man das Aethylen als durch Combination von zwei Atomen des für sich nicht bestehenden Methylens entstanden denkt, so zeigt sich auch bei den höheren Gliedern der Methylenreihe eine entschiedene Neigung zur gegenseitigen Bindung.

Wie sich + leicht zu verbinden, so giebt es auch z. B. beim Zusammentreten von 2 At. C^5H^{10},

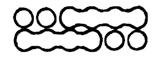
,

dieselbe Veranlassung, durch gegenseitige Aneinanderbindung die Kette zu verlängern. Das Diamylen $C^{10}H^{20}$ steht nun zum Amylen in demselben Verhältnisse, wie C^2H^6 zu CH^3, C^2H^4 zu CH^2. Das Amylen ist ebensowenig da, wie Methyl im Dimethyl selbständig wirkt. Die Paarung ist an jedem besonderen Punkte derselben Art und beim Zerreissen der Kette sind ebensowohl Propylen und andere Homologe, wie die ursprünglichen Amylenatome als Zersetzungsproducte zu erwarten.

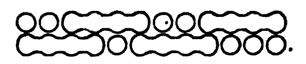
Sieht man in den Kohlenwasserstoffen gesättigte Verbindungen, wie

,

so ist, ohne Rücksicht auf die sehr ungleichmässige Bindung bei den höheren Gliedern, dieses leichte Aneinanderketten schwierig zu verstehen, und zwar um so mehr, weil uns die Erfahrung aus anderen Gebieten der Chemie unzweideutig zu zeigen scheint, dass überhaupt eben die doppelte Bindung einen besonders festen Zusammenhang bedingt. Wir brauchen uns nur des Azobenzids zu erinnern. Man könnte es auch auffallend finden, dass eine additive Verbindung zweier so indifferenter Körper wie die fraglichen Kohlenwasserstoffe in jedem Falle eine beinahe vollständige Umlagerung der Atome voraussetzen muss. So gäben 2 At.



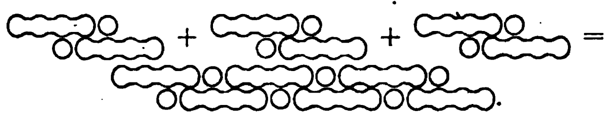
das polymere



333. Die bei doppelter Bindung schwierig zu erklärende grosse Verbindungsfähigkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe macht sich ganz besonders beim Acetylen und seinen Homologen geltend. Nach den erfolgreichen Untersuchungen von Berthelot ist uns jetzt auch diese vorzüglich interessante Reihe hinreichend bekannt.

Wie sich das eine Methylenatom dem anderen anlagert, so verbinden sich zwei oder mehrere At. Acetylen bei höherer Temperatur mit einander. Berthelot hat uns gezeigt, dass dabei Kohlenwasserstoffe ganz anderer Reihen entstehen, und zwar, was besonders interessant ist, Benzol und verwandte Körper (Zeitschr. f. Chem. 1866, 660; Compt. rend. LXIII 479 und 515).

Wir können uns diese Bildung des Benzols aus Acetylen in folgender Weise veranschaulichen:



Bliebe die Reaction hierbei stehen, so wäre das Benzol eine ungesättigte Verbindung, zu welcher noch zwei oder vier Atomeinheiten sich leicht addiren lassen müssten, was nicht der Fall ist. Wir können uns aber denken, dass das zur Thätigkeit erregte Verbindungsstreben erst bei vollständiger Sättigung ausruht. Es binden sich auch die zwei nach Aussen liegenden Kohlenstoffatome, die

Kette schliesst sich und ein vollständig gesättigter Körper ganz neuer Bauart entsteht.

Wenige Thatsachen möchten Kekulé's Phenyltheorie so wesentlich zur Stütze dienen, wie die obige von Berthelot entdeckte schöne Bildungsreaction. Nur die Annahme des Schliessens der Kette muss ihre Rechtfertigung von anderswo erhalten.

334. Weil diese Reactionen des Acetylens eine stärkere Hitze beanspruchen, so bietet allerdings auch die Formel keine besonderen Schwierigkeiten.

Wie lässt sich aber erklären, wenn man diese dreifache und, wie es wenigstens zu erwarten wäre, eben deswegen besonders feste Bindung annimmt, dass sogar so schwach wirkende Agentien wie ammoniakalische Kupfer- und Silberlösung die Kohlenstoffatome von einander reissen, und zwar mit so besonderer Leichtigkeit, dass wegen dieser Reaction kaum ein anderer gasförmiger Körper so leicht nachgewiesen wird, wie das Acetylen und seine Homologen der Methylreihe?

Bei Annahme obiger Formeln ist es leicht, diese Reactionen zu erklären, wie z. B. die Entstehung von Berthelot's s. g. Cuprosacetyloxyd:

$$2H\overset{II}{C}H + 2Cu\frac{NH^3.Cl}{NH^3.Cl} + H.O.H = \frac{\overset{II}{Cu}\overset{IV}{C}H}{CuCH}O + 4NH^4Cl.$$

Aus + entsteht das als Radical wirkende: .

In dieser eigenthümlichen Verbindungsform zeigt also der Kohlenstoff eine grössere Verwandtschaft zum Kupfer, als der Stickstoff.

Dieses leichte Gebundenwerden von Metallen ist auch vom electrochemischen Standpunkte aus von besonderem Interesse. Es scheint unverkennbar zu beweisen, dass auch in diesem Falle die Erniedrigung der Sättigungscapacität mit einer Steigerung der electrochemischen Kraft zusammenhängt, mögen wir übrigens nach der oben benutzten Formulirung von einem 2-, 4- und 6-atomigen C sprechen, oder, wenn wir lieber die einzelnen Kohlenstoffatome als solche berücksichtigen wollen (die Formel wäre dann $H\overset{II}{C}.\overset{II}{C}H$, , zu schreiben), von einem 2- oder 4-atomigen C. Obgleich viel schwächer

negativ als $\overset{II}{S}$, muss doch wenigstens das zweiatomige $\overset{II}{C}$ in derselben Beziehung zu dem vieratomigen $\overset{IV}{C}$ stehen, wie $\overset{II}{S}$ zu $\overset{IV}{S}$. Die Annahme dieses zweiatomigen $\overset{II}{C}$, in Verbindung mit dem dreiatomigen Stickstoff gewissermaassen ein Vertreter des Sauerstoffs, widerspricht jedenfalls nicht den electrochemischen Grundsätzen.

335. Ist nun das Acetylen CH^2 oder $H\overset{II}{C}.\overset{II}{C}H$, so wird das Allylen, wenn übrigens die nämlichen Schlussfolgerungen wie bei anderen homologen Reihen berechtigt sind, $\overset{IV}{(C^3)}H^4$ oder $H\overset{II}{C}.\overset{IV}{C}H^2.\overset{II}{C}H$. Es schliesst doch dieses die Annahme eines anderen Allylens nicht aus. Wenn der Körper, durch dessen Zersetzung das Allylen entsteht, Methyl als selbständigen Paarungscomponenten enthält, so ist die Bildung eines Isomeren der Formel $CH^3.\overset{II}{C}.\overset{II}{C}H$ (methylirtes Acetylen) viel wahrscheinlicher.

Aber es war nicht meine Absicht, mich in das jetzt mit so besonderer Vorliebe und mit immer glücklicherem Erfolg angebaute Feld der zahllosen Isomeriefragen tiefer hineinzuwagen. Ich wollte nur ganz beiläufig eine Andeutung davon geben, dass auch in dem weiten Gebiete der organischen Chemie die electrochemischen Beziehungen und überhaupt die bei den anorganischen Körpern nur etwas deutlicher hervortretenden Verbindungsgesetze überall ihren Einfluss ausüben müssen.

336. Zur Vervollständigung des oben Mitgetheilten will ich schliesslich einige Bemerkungen hinzufügen in Bezug auf die, meiner Ansicht nach, wichtigsten Ergebnisse der Forschungen während des letzten Jahrzehendes, speciell die organische Chemie betreffend.

Man scheint das Vorhandensein von drei verschiedenen Verbindungsformen des Kohlenstoffs mehr oder minder entschieden nachgewiesen zu haben.

Zwei oder mehrere Kohlenstoffatome verbinden sich in einfachst möglicher Weise oder, wie ich mich früher ausgedrückt habe, nach dem allgemeinen Gesetze der Homologie. Schon das Achtgeben auf die organischen Körper an und für sich, und noch mehr der Vergleich mit ähnlichen Paarungserscheinungen in der anorganischen Chemie scheint die Bezeichnung dieser einfachen Kettenbildung als die vorzüglich normale genügend zu rechtfertigen.

Die so entstehenden Complexe C^2, C^3, C^4 etc. würden, wie die combinirten Fe, Hg etc. als selbständige Elementaratome functioniren, und zwar insofern noch vollständiger, als sie, ganz wie die einfachen Elemente der Sauerstoffgruppe, je nach der verschiedenen Anhäufung der Verbindungskraft, entweder 2-, 4- oder 6-atomig u. s. w. wirken. Das eigenthümliche Beharren bei einem einmal eingetretenen Zustande gäbe sich auch hierin zu erkennen.*) Dieses zugegeben, wäre eine weitere Auflösung der Dicarbonformeln $H.O.\overset{VI}{C}H^5$, $H.O.\overset{VI}{C}H^4.O.H$, $\overset{IV}{C}H^4$, $\overset{II}{C}H^2$, $\overset{IV}{C}HCuCl$ u. s. w. ziemlich überflüssig.

337. Bei dieser Art von Paarung wären die nach unserer graphischen Bezeichnungsweise nach Aussen wirkenden Angriffspunkte, oder diejenigen, die wir nach gewöhnlicher Auffassung den extraradicalen Cl, Br u. s. w. zurechnen, ganz wie bei den an einander gepaarten Stickstoffatomen in Reiset's Basis, allein in Anspruch genommen. Schreibt man also z. B. Methylenjodid ⊖○○⊖, so wäre das Aethylenjodid eine Combination von zwei dergleichen unter Austreten von J^2 oder ⊖○○ ○○⊖. Es können aber auch Kohlenstoffatome sich dort anlagern, wo die für Wasserstoff eintretenden Chloratome nicht mehr eigentlich extraradical wirken, oder kurz, die durch normale Bindung entstehenden Kohlenstoffcomplexe können auch im Inneren des Radicales die Rolle des Wasserstoffs, und zwar wegen ihrer weniger abweichenden electrochemischen Wirkungsart noch leichter als Cl, Br übernehmen. Es wäre dieses die zweite Verbindungsform des Kohlenstoffs oder die Kohlenstoffverbindung durch Substitution, streng genommen nur eine Variation der als normal bezeichneten, aber von sehr grosser Bedeutung, weil dadurch die verschiedenste Anordnung der Atome ermöglicht wird. Die ergiebige Fundgrube der Isomerien ist uns, Dank dieser Eigenschaft des Kohlenstoffs, geöffnet, die von Kolbe angekündigte Chemie der Isokörper dadurch zur Wahrheit geworden.**)

---

*) Man könnte so, selbst ohne Annahme einer verschiedenen Constitution, z. B. die Isomerie von $C^5H^{11}.Cl$ und $C^5H^{10}.HCl$ (von Wurtz) einigermaassen erklären.

**) Die oben gemachten Bemerkungen in Bezug auf die allgemeine Auffassung der Kohlenstoffverbindungen beabsichtigen nichts Anderes, als die hier als normal bezeichnete Verbindungsform besonders hervorzuheben. Es

Neben $H.O.CH^2.CH^2.CH^3$ oder $H.O.C^3H^7$ lässt sich also die Existenz eines Alkohols $H.O.CH{}^{CH^3}_{CH^3}$ voraussehen. Neben dem normalen $C^2H^4.Cl^2$ erkennen wir das substituirte Chlormethyl $C{}^{CH^3}_{HCl^2}$, neben $C^3H^6.Cl^2$ ein entsprechendes Derivat des Chloräthylens $C^2{}^{CH^3}_{H^3}Cl^2$, oder $Cl.H^2C.CH{}^{CH^3}_{Cl}$; neben der normalen Milchsäure $H.O.CO.CH^2.CH^2.O.H$, die s. g. Aethylidenmilchsäure $H.O.CO.CH{}^{CH^3}_{O.H}$; von der Oxalsäure ausgehend, stellen wir mit Frankland die vollständig substituirten Glycolsäuren dar, wie $H.O.CO.C\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\OH\end{matrix}$ *) u. s. w.

Es hindert nun nichts, dass sich auch das zweiatomig wirkende Kohlenstoffatom an diesen abwechselnden Substitutionserscheinungen betheiligt. Wie z. B. O.H, $O.CH^3$ u. s. w. ein Wasserstoffatom vertreten, so muss noch mehr das mit $\overset{IV}{C}$ viel näher verwandte $\overset{II}{C}$ in derselben Weise, als $\overset{II}{C}H$, $\overset{II}{C}.CH^3$ eintreten können. So können wir neben dem normalen Allylen $HC.CH^2.CH$ ein substituirtes Methylen oder $H.\overset{II}{C}.\overset{II}{C}.CH^3$ annehmen. So wäre das Jodallyl $J.CH^2.CH^2.\overset{II}{C}H$ oder $J.CH^2.\overset{II}{C}.CH^3$; so giebt die eben erwähnte Dimethylglycolsäure: $H.O.CO.C\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\OH\end{matrix}$ bei Wegnahme von Wasser eine substituirte Acrylsäure: $H.O.CO.CH\begin{matrix}CH^3\\\parallel\\CH\end{matrix}$.

---

sollte der Unterschied zwischen Substitution im Radical und ausserhalb desselben nicht ganz unberücksichtigt bleiben. Findet man keinen Anlass, eine Verschiedenheit der Angriffspunkte des Kohlenstoffs anzunehmen, so sind natürlich der Aethyl- und der Trimethylalkohol in ganz demselben Sinne als Substitutionsproducte des Methylalkohols anzusehen. Kolbe's Substitutionstheorie als solche erleidet durch die in Rede stehende Ansicht nur eine Modificirung in gewissen Theilen.

*) Man könnte die Möglichkeit von ähnlichen Derivaten, z. B. der Bernsteinsäure $H.O.CO.CH^2.CH^2.CO.O.H$, erwarten, worin 2 At. CH^3 etc. das eine Sauerstoffatom vertreten. Sie existiren wahrscheinlich nicht. Ueberhaupt scheint die einfachste Kohlenstoffcombination C^2 oder C vor andern die volle Verbindungskraft des Elementes zu besitzen, oder, wie es schon im Voraus zu erwarten war, in ganz besonderem Grade die Eigenschaften eines einfachen Elementaratomes zu zeigen.

Natürlich lässt sich in den meisten ähnlichen Fällen ein noch vieratomiger Kohlenstoff bei doppelter Bindung der Atome annehmen. Das Jodallyl wäre dann: $J.CH^2.\overset{IV}{C}H.\overset{IV}{C}H^2$, das erwähnte Acrylsäurederivat, wie es auch der Entdecker dieser interessanten Verbindungen annimmt: $H.O.CO.\overset{IV}{C}\begin{smallmatrix}{}^{IV}CH^3\\ CH^2\end{smallmatrix}$. Möglicherweise existiren beide Arten von Körpern neben einander, gleichwie man zur Erklärung der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure hier die eine, dort die andere Verbindungsart voraussetzt.*)

338. Wesentlich anderer Art wäre endlich die öfters erwähnte Verbindungsform des **Benzols** und verwandter Körper, so viel ich weiss, das erste Mal von Kekulé von den gewöhnlichen Verbindungen unterschieden, d. h. diejenige der **geschlossenen Ketten**, mag man sie übrigens als Ringe, Dreiecke oder ähnlich bezeichnen. Ob die doppelte oder vielleicht sogar dreifache Bindung der Kohlenstoffatome diese eigenthümliche Verbindungsform ein für alle Mal charakterisire oder nicht, können wir vorläufig unentschieden lassen. Nach dem Typus des Benzols zu urtheilen, besitzen jedenfalls die Körper dieses Baues, aus leicht einzusehenden Gründen, eine ganz besondere Stabilität, und zwar nicht nur an und für sich, d. h. als reine Wasserstoffverbindungen, sondern auch wenn sie durch die verschiedenartigsten Substitutionen in vielerlei Weise verändert und variirt sind. Ebensowohl folgt von selbst, dass die polaren Eigenschaften undeutlicher hervortreten müssen, als in gewöhnlichen Fällen. Es lässt sich von vornherein kaum ein anderer Unterschied der Angriffspunkte voraussetzen, als der vielleicht von der Lage an der Innen- oder Aussenseite des Ringes herrührende. Das Phenylradical lässt oft nur schwierig den doppelten Austausch zu. Entschiedener wirkende Radicale entstehen nur durch Anbindung von Seitenketten, die den Raum eines Wasserstoffatomes einnehmen, wie $H.O.\overset{IV}{C}H^2$, $H.O.\overset{IV}{C}O$, $H.O.\overset{VI}{S}O^2$, $\overset{III}{N}H^2$.

339. Es verdient indess bemerkt zu werden, dass die **Annahme der geschlossenen Ketten** wohl eine glücklich gefundene Hypothese ist, aber doch immer nur eine Hypothese, zu deren Be-

*) Vgl. z. B. Grundl. der theor. Chem. von H. L. Buff, welcher, wie es scheint mit Recht, in der Methylreihe nur ausnahmsweise die doppelte Bindung annimmt.

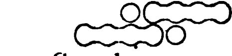
gründung die endgültigen Beweise noch fehlen. Die Thatsachen, die dadurch erklärt werden sollen, können auch in anderer Weise erklärt werden.

Vielleicht ist man in Bezug auf die fragliche Annahme zu weit gegangen. Man fängt schon an mit den geschlossenen Ketten zu operiren, als wäre kein Zweifel mehr, dass sie überall da vorhanden, wo nach beliebiger Anwendung der ein-, zwei- oder dreifachen Bindung noch einige Atomeinheiten zur freien Disposition vorliegen. — Man betrachte z. B. J. Wilbrand's künstlich construirte Drei- und Vierecke (Zeitschr. f. Chem. VIII, 683), wie für das Tricyan, in dem nicht nur drei Kohlenstoffatome einander binden, sondern auch ein jedes Stickstoffatom zwei Kohlenstoffatome zusammenlenkt.

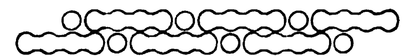
Das Wesentliche in Kekulé's Phenyltheorie könnte in der Annahme einer abwechselnden einfachen und doppelten Bindung, des darauf beruhenden symmetrischen Baues und des sehr festen Zusammenhangs des Ganzen zu suchen sein.

Nach gewöhnlicher Auffassung muss die Kette bei solcher Anordnung der Atome geschlossen sein. Es wäre sonst die Formel nicht zulässig.

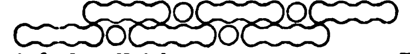
Es ist aus obiger Darstellung einleuchtend, dass nach den von mir befolgten Grundsätzen gar keine Nothwendigkeit vorliegt, die ringförmige Aneinanderkettung anzunehmen. Wie ich durch die Formel:



das Acetylen als einen Complex von zwei Kohlenstoffatomen mit vier ruhenden Affinitäten bezeichne, so könnte in ganz derselben Weise die graphische Formel:



ohne Weiteres der Ausdruck für die Zusammensetzung des Benzols werden. Wenn irgend ein Kohlenstoffcomplex als selbständiges Ganzes functionirt, so ist es allerdings C^6 des Phenyles. Wie C in CH^2, CH^4 und CH^6 als einfach wirkendes Element betrachtet werden kann, so könnte auch dem fest zusammengeketteten Complexe C^6H^4 dieselbe Rolle anerkannt werden. Das graphische Zeichen



entspräche dem einfachen Zeichen: (⁀⁀⁀), z. B. des Schwefels, des Eisens u. s. w. Man könnte sich denken, dass bei dem ungemein festen Zusammenketten der inneren Theile des „Kernes" (ein Ausdruck Laurent's, der gehörig modificirt noch seine Berechtigung

haben muss), die ganze Verbindungskraft zu stark in Anspruch genommen wird, um jedes einzelne Kohlenstoffatom in gewöhnlicher Weise wirken zu lassen. Existirt wirklich das durch obige Formel bezeichnete Phenylen C^6H^4 (List und Limpricht Ann. XC, 209), so würde es allerdings sehr wenig für die geschlossene Kette sprechen, wenn auch nichts leichter ist als eine dreifache Schliessung zu construiren. Bei Anbindung von zwei Wasserstoffatomen träte aber erst das volle Gleichgewicht ein. Das Benzol $C^6H^4.H^2$ entspräche dem Schwefelwasserstoff SH^2, dem Eisenchlorür $FeCl^2$, dem Bleioxyde PbO. Wie bei dem letzt genannten Metalle bleibt die Anbindungskraft in der Regel hierbei stehen. Nur unter besonders geeigneten Einflüssen lässt sie sich zu Vieratomigkeit erregen. So wäre das Naphtalin $HC.H.C^6H^4.H.CH$*) das Analogon des Eisensulfides $S.\overset{IV}{Fe}.S$, der schwefligen Säure $O.\overset{IV}{S}.O$, des Bleisuperoxydes u. s. w. Noch schwieriger wäre es endlich, die Aufnahme von fremden Atomeinheiten bis zu der grösst möglichen zu treiben. Wie sich doch sogar das Eisen durch den mächtigen Einfluss des Alkalis in der Verbindung $K.O.O\overset{VI}{Fe}O.O.K$ zur Sechsatomigkeit heben lässt, so liesse sich denken, dass bei Stärkung der negativen Kraft des Phenylcomplexes eine vollständigere Sättigung durch Wasserstoff ermöglicht werde. Wie aber die Eisensäure durch ihre grosse Unbeständigkeit das ganz Anormale dieser Verbindungsform ankündigt, so lässt sich leicht erklären, dass die Hydrobenzoësäure: $H.O.CO.H^2.C^6H^4.H^3$ leicht „durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Wasser schliesslich in Benzoësäure übergeht“ (Otto, Zeitschr. f. Chem. VIII, 122).**) (War die Kette von Anfang an geschlossen, so muss sie in diesem Falle zerreissen, oder man nimmt an, dass an den zwei Seiten des Dreieckes die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome sich auseinander schieben, eine Annahme, zu

*) CH wäre ein als Radical fungirender Acetylenrest, der unter geeigneten Umständen, z. B. im Di- und Tetrachlornaphtalin: $C^6H^6.\frac{CHCl^2}{CH}$ und $C^6H^6.\frac{CHCl^2}{CHCl^2}$, dem Naphtenalkohol: $C^6H^6.\frac{CH.O^2.H^2}{CH.O^2.H^2}$. u. s. w. noch zwei Atomeinheiten aufnimmt.

**) Die entsprechende, aber nur vieratomige Hydrophtalsäure könnte schon deshalb viel beständiger sein, weil noch ein Kohlensäurerest eingetreten ist: $HOCO.H.C^6H^4.H.COOH$ (Gräbe, Zeitschr. f. Chem. X, 408).

welcher man sich in jedem Falle genöthigt findet, um die Chlorverbindung $C^6H^6Cl^6$ zu erklären.)*) Uebrigens könnte man behaupten, dass beim Phenylwasserstoff $C^6H^4.H^2$ die Eigenschaften eines Radicales vielleicht doch in etwas zu hohem Grade hervortreten, oder dass einer von den 6 Angriffspunkten etwas zu scharf markirte Verschiedenheiten von den übrigen zu erkennen giebt, um die ringförmige Lagerung besonders wahrscheinlich zu machen. Zur Erklärung des Fehlens von mehreren isomeren Benzolderivaten, in denen nur 1 At. Cl, Br, NO^2, OH u. s. w. den Wasserstoff vertritt, während bei den höheren Substitutionsproducten Isomerien entschiedener nachgewiesen worden sind, construirt man ein „völlig symmetrisches Sechseck, worin die Wasserstoffatome völlig analoge Plätze einnehmen, also ganz gleichwerthig sind." (Kekulé, Ann. CXXXVII, 158 u. 174.) Es könnte dieses Verhalten, hier wie bei den entsprechenden Substitutionsproducten der Methylreihe, ganz einfach darauf beruhen, dass es beim Eintreten des ersten substituirenden Atomes gar keine Veranlassung giebt zur verschiedenen Anlagerung, wohl aber bei den später folgenden, je nach der electrochemischen Natur der früher eingetretenen. Salpetersäure und Methylbenzol $C^6H^5.CH^3$ geben Nitrodracylsäure, Salpetersäure und Hydroxymethylbenzol $C^6H^5.CO.O.H$ dagegen Nitrobenzoësäure. Es lässt sich denken, dass der positive Charakter des Methyls von Anfang an eine verschiedene Anlagerung von NO^2 vermittelt.

Es braucht in Zusammenhang hiermit kaum erwähnt zu werden, dass nach dieser Auffassung das Naphtalin nicht nur als eine Art Benzolverbindung, sondern, ebensowohl wie das Benzol selbst, als ein selbständig wirkender Acetylencomplex betrachtet werden kann. Die graphische Formel wäre dann zu schreiben:

Es wäre ein höchstens sechsatomiger Kohlenwasserstoff der Phenylreihe, der unter gewöhnlichen Verhältnissen auf dem Verbindungstadium des Phenylens stehen bleibt, oder ohne Weiteres nach Berthelot: $5CH^2 - H^2$. Wir suchen die Aneinanderpaarung dieser 5 Atome zu erklären und erhalten obige Formel, woraus sich das Anbinden von 2 oder 4 Chloratomen, so

*) Die eigenthümlich regelmässige Vertheilung der Chloratome im ganzen Complexe der 6 Kohlenstoffatome, eine Anordnung, die wahrscheinlich in den Substitutionsproducten der Methylreihe nie vorkommt, könnte zur Folge haben, dass bei Wegnahme von 3HCl die Benzolbindung hergestellt wird.

wie das Losreisen der beiden nach Aussen liegenden Kohlenstoffatome (bei Entstehung der Phtalsäure) ungezwungen erklärt.

340. Vielleicht liesse sich in dieser Weise auch diejenige Schwierigkeit erledigen, welche mich hier zur einstweiligen Annahme der ringförmigen Bindung besonders veranlasst hat, oder die sonderbare Verschiedenheit des Acetylens und des Benzols, Naphtalins u. s. w. andererseits.

Das Acetylen bildet augenscheinlich das erste Glied zweier Reihen von homologen Körpern, worin die Homologie theils wie gewöhnlich durch das Hinzutreten von Methylen CH^2, theils durch einen entsprechenden Zuwachs an Acetylen CH^2 bedingt wird. Es wären die beiden Reihen:

Differenz CH^2

Acetylen	$= C^2H^2$	$= HC.CH$
Allylen	$= C^3H^4$	$= HC.CH^2.CH$
Crotonylen	$= C^4H^6$	$= HC.CH^2.CH^2.CH.$

Differenz C^2H^2

Acetylen	$= C^2H^2$	$= HC.CH$
Diacetylen	$= C^4H^4$	$= HC.HC.CH.CH$
Benzol	$= C^6H^6$	$= HC.HC.HC.CH.CH.CH.$

Das Acetylen gehört ausschliesslich zu der ersten Reihe, die sich durch die eigenthümliche Kupfer- und Silberreaction so besonders auszeichnet. Bei den eigentlichen Phenylkörpern die ringförmige Bindung, bei den allylenähnlichen Homologen dagegen die offene Kette annehmend, könnte man in dem somit wesentlich verschiedenen Baue einen zwingenden Grund des verschiedenen Verhaltens finden. Man dürfte aber dann nicht mit Kekulé in einer jeden paarzahligen, ungesättigten Verbindung, wie dem Acetylen, dem Aethylen u. s. w., oder mit Anderen sogar in vollständig gesättigten Verbindungen, wie in denjenigen des Tricyans, die geschlossene Kette wiederfinden wollen. Man könnte doch, ohne Rücksicht hierauf, bei dem Acetylen und seinen Polymeren an und für sich eine hinlänglich verschiedene Constitution erkennen, um das fragliche abweichende Verhalten gegen Reagentien daraus herzuleiten. Bei dem Acetylen und seinen wahren Homologen der grossen Methylreihe kommt nur die einfache Bindung, beim Phenyl abwechselnd die doppelte vor. Man könnte glauben, die bindende Kraft des Kohlenstoffs schliesse sich bei dieser vollständigeren Aneinanderpaarung der Atome mehr in sich selbst, und wirke deshalb schwächer als sonst nach Aussen.

Das Valerylen (von Reboul) C^5H^8, das vierte Glied der Acetylenreihe, zeigt nicht die Acetylenreaction, wohl aber bei Wegnahme von noch zwei Wasserstoffatomen das sechsatomige Valylen C^5H^6 (Ann. CXXXV, 372). Bei erhöhtem Kohlenstoffgehalte muss die ungesättigte Verbindung bis in das Stadium des Phenylens übergeführt werden, um die Fähigkeit Metalle zu binden zu erlangen. Es lässt sich dann leicht verstehen, dass den noch viel kohlenstoffreicheren und inniger gebundenen Phenylkörpern die Acetylenreaction gänzlich abgeht. Das Naphtalin, in dem wir ebenfalls einen Kohlenwasserstoff des Phenylenstadiums haben erkennen wollen, kann doch wenigstens der kräftigen Einwirkung des freien Kaliums nicht widerstehen (Berthelot). Das Aufnehmen dieses Metalles ist auch eine Art von Acetylenreaction.

Fehlt es also nicht an Gründen, die Frage über die geschlossenen Ketten in jedem Falle als eine noch offene zu betrachten, so will ich doch hiermit die Vortheile der gewöhnlichen Auffassung in keiner Weise bestreiten. Ob im besonderen Falle wirklich ruhende oder gegenseitig sich bindende Kohlenstoffaffinitäten anzunehmen seien, ist wohl meist unmöglich experimental zu entscheiden. Ich gebe aber sehr gern zu, es werde bei Annahme der geschlossenen Ketten leichter verständlich, warum das ungesättigte C^6 des Benzols so hartnäckig auf der einmal eingenommenen Sättigungsstufe beharrt. Ich habe nur die Möglichkeit einer anderen Deutung angeben wollen, die mit der Erfahrung aus dem anorganischen Gebiete der Wissenschaft in besserer Uebereinstimmung zu stehen scheint, ist es auch an und für sich ziemlich gleichgültig, welche Ansicht die richtigere sein mag.

Mit diesen Bemerkungen in Bezug auf einige mehr oder minder specifisch organische Verbindungsformen ist mein Versuch einer theoretischen Auseinandersetzung des electrochemischen Gegensatzes zu Ende geführt.

Rückblick und Resultate.

341. Der Sitte gemäss, fassen wir endlich die allgemeinen Resultate unserer ganzen Darstellung kurz zusammen.

Wir sind von Berzelius Theorie ausgegangen, um aus ihr die neuere Atomlehre Schritt für Schritt zu entwickeln.

In den ersten Abschnitten unserer Darstellung stellten wir uns die besondere Aufgabe, ein möglichst klares Bild von Berzelius Auffassung zu liefern, ihre wichtigsten Momente im Vergleich mit der Typentheorie noch schärfer hervorzuheben, den, unserer Ansicht nach, fast einzigen Fehler derselben, d. h. die Annahme eines Niegetrenntseins der Atome der Wasserstoffgruppe, nachzuweisen, und den Einfluss der zum Ausbessern dieses Fehlers vorgenommenen, einfachen Veränderungen durch Beispiele zu erläutern.

Das durch Wiederherstellen der Volumatomgewichte veränderte Atomverhältniss der beiden, jedes in seiner Gruppe maassgebenden Elemente, des Sauerstoffs und des Wasserstoffs, veranlasste vor Allem eine durchgreifende Veränderung nicht nur in der Schreibweise, sondern vielmehr in der ganzen Auffassung der Amphidverbindungen. Wir konnten uns nicht mehr begnügen, sie empirisch als moleculare Zusammenlagerungen von zwei gesättigten Oxyden zu betrachten, sondern fanden eben in der Eigenschaft des Sauerstoffs zwei Wasserstoffeinheiten zu entsprechen, die mit Nothwendigkeit bedingende Ursache des Zusammenbleibens der Oxyde. Wie wir aber in diesem Falle der Sättigungscapacität der Elemente Rechnung tragen mussten, wenn wir aus dem Bereiche der scheinbar ziemlich zufälligen Additionen zu einer wirklich rationellen Auffassung der Verbindungserscheinungen gelangen wollten, so lernten wir bald in diesem, während der letzten Periode der Wissenschaft erkannten, chemischen Begriffe den sicheren Leitstern kennen, der uns im ganzen Gebiete der Chemie nie seinen Dienst versagt und überhaupt fast in jedem besonderen Falle, Dank den vielen nach und nach zur Kenntniss gebrachten neuen Thatsachen, die atomistische Auffassung ermöglicht, die alten chemischen Begriffe

in helleres Licht stellt, mit einem Worte, der Beurtheilung der rein quantitativen Beziehungen eine früher nicht geahnte Sicherheit und strenge Folgerichtigkeit verleiht.

Die Wichtigkeit dieses chemischen Begriffes nöthigte uns ferner im dritten Hauptabschnitte unserer Darstellung die verschiedenen Auffassungen desselben einer kritischen Prüfung zu unterwerfen. Wir suchten den einfachen Satz zu beweisen, dass wir zur völligen Würdigung des Sättigungsbegriffes nur die altbekannten, einfachen anorganischen Verbindungen genau zu beachten brauchen, um dann eine jede Verbindungsform als unmittelbare Folge der den Atomen an und für sich innewohnenden Verbindungskraft zu erkennen. Die Annahme einer nach bestimmten Gesetzen wechselnden Sättigungscapacität war damit unerlässlich gegeben.

Um diesen Gesetzen näher nachzuspüren, gingen wir endlich im vierten und letzten Theile unserer Darstellung zu den in späterer Zeit so wenig berücksichtigten electrochemischen Verhältnissen über, und fanden wenigstens in denselben, wenn sie auf möglichst einfache Weise aufgefasst wurden, eine Möglichkeit gegeben, die quantitativen Verbindungserscheinungen mit den qualitativen Verschiedenheiten einigermaassen in Einklang zu bringen, und zu gleicher Zeit unsere Atomtheorie in einzelnen Punkten schärfer zu fixiren.

342. Vergleichen wir nun diese Theorie der Atome, wie sie uns jetzt als Resultat eines möglichst sorgfältigen Achtgebens auf die seit Berzelius gewonnene Erfahrung vorliegt, mit der Atomtheorie von Berzelius:

Die Elemente vertheilen sich in zwei grosse Abtheilungen, diejenige des Sauerstoffs und die des Wasserstoffs. Diese Eintheilung ist von Berzelius gegeben; nur lassen wir die, seiner Ansicht nach, aneinander gebundenen Atome der ersten Gruppe frei wirken, wodurch natürlich die Verschiedenheit viel schärfer als vormals hervortritt, und führen ausserdem die früher mit dem Sauerstoffe äquivalenten Alkalimetalle und einige wenige andere Elemente zu der Gruppe mit unpaaren Zahlen über.

In zahlreichen Fällen ist es uns, kraft der Erkennung der Sättigungscapacität der Grundstoffe, möglich geworden, rationeller als vormals die chemischen Formeln aufzufassen, und die Erscheinungen da theoretisch zu erklären, wo man früher nicht

über das Bereich der rein empirischen Erfahrung hinaus gelangen konnte.

Es ist diess eigentlich der ganze Unterschied zwischen jetzt und vormals.

Wir bezeichneten Berzelius Theorie als eine Theorie für die Lagerung der Atome oder eine Theorie der Constitutionsformeln. Das ganze Streben der Wissenschaft unserer Zeit ist auf dasselbe Ziel gerichtet.

Berzelius Theorie war eine entschiedene Radicaltheorie. Wir wissen weit mehr von den letzten Ursachen dieser Radicale, aber können deshalb keinen Grund finden, ihre durchgreifende Bedeutung zu läugnen.

Wie für Berzelius das ganze chemische System in der Lehre von den Säuren, Basen und Salzen seinen eigentlichen Schwerpunkt fand, so spielen noch jetzt diese seit uralter Zeit bekannten Begriffe in jedem chemischen Systeme eine hervorragend wichtige Rolle.

Wie Berzelius, neben der gewöhnlichen in den Säuren, Salzen u. s. w. hervortretenden Verbindungsform, auch die besondere Verbindung durch Paarung annehmen musste, so muss auch die chemische Theorie unserer Tage den Paarungserscheinungen ihre volle Aufmerksamkeit widmen.

Wohl können wir auch diesen empirisch gegebenen Begriff unseren theoretischen Gesetzen unterordnen, aber vergebens suchen wir die Verschiedenheit dieser Verbindungsform zu läugnen. Wir können getrost das Wort fahren lassen, der Begriff bleibt doch da. Wir haben im letzten Abschnitte unserer Darstellung beim Studium der näheren Verbindungsgesetze gewisser mehratomigen Elemente, vorzüglich des Stickstoffs, eine besondere Gelegenheit gefunden, die durchgreifende Bedeutung der Paarungserscheinungen nachzuweisen.

Berzelius konnte sich nicht damit begnügen, dass durch die Annahme in verschiedener Zahl sich verbindender Atome für die quantitativen Verbindungserscheinungen oder für die multiplen Proportionen ein genügender Erklärungsgrund gefunden war. Er musste noch eine besondere Kraft annehmen, welche das sonst unerklärliche Verbindungsstreben der materiellen Atome bedingte. Berzelius Theorie war mit vollem Recht die electrochemische Theorie, und im nächsten Zusammenhang damit, weil die Kraft

augenfällig durch Gegensätze wirkte, die **dualistische** oder die **Binärtheorie**. In Bezug auf die dualistische Auffassung sind wir mit Gerhardt noch weiter als Berzelius gegangen; seine electrochemische Theorie in der von ihm angegebenen Richtung weiter zu entwickeln, wurde die hauptsächlichste Aufgabe unserer Darstellung.

343. Wir wollen in kurzen Umrissen die **wichtigsten Momente unserer electrochemischen Auffassung** gesammelt darlegen.

Um die chemischen Erscheinungen in möglichst einfacher und vollständiger Weise zu erklären, setze ich mit Berzelius zwei allgemeine Factoren voraus: die **materiellen Atome** und die bei ihrer Wechselwirkung thätigen **Kräfte**.

Die Typentheorie will eigentlich nur von Materien wissen. Das eine Atom leimt sich aus irgend einer Ursache an einem anderen fest, mögen sie übrigens jedes für sich als freies Ganze wirken (wie H, Cl) oder, immer an einander gefesselt, als Aequivalente, Affinivalente, Ultimates u. s. w. auftreten. Von einer Steigerung oder Verminderung der Anziehungskraft ist eigentlich nie die Rede. Ein bindet ein und weder mehr noch weniger. Nur kann nicht geläugnet werden, dass bisweilen ein grösserer oder geringerer Theil dieser kleinsten Atome chemisch unthätig auftreten könne, mag man sie übrigens als ungesättigt oder als gesättigt sich selbst bindend bezeichnen.

Hiller's Theorie erkennt nur die Kräfte. Die Materie ist ein schwierig zu erklärendes, eigenthümliches Anhängsel.

Zur näheren Bestimmung dieser Factoren stelle ich folgende Forderungen auf:

Die Atome müssen nicht nur eine gewisse Schwere haben, sondern auch einen Raum einnehmen.

Die Kräfte, welche die Wechselwirkung der Atome vermitteln, sind entgegengesetzt, polar wirkend.

Diese Annahme scheint nur eine unerlässliche Consequenz der chemischen Erfahrung zu sein und zwar jetzt in keiner Weise weniger als zu Berzelius Zeit. Dass Gerhardt zufolge der einseitig aufgefassten Substitutionserscheinungen ihr entgehen wollte, führte zu der Behauptung, dass die rationellen Formeln mit der Lagerung der Atome nichts zu thun haben, eine Ansicht, von der jetzt kaum noch die Rede ist.

Wenn die anziehende Kraft sich über einen grösseren Raum verbreitet, oder mit anderen Worten in mehreren Punkten sich zur Thätigkeit anregen lässt, so muss sie in

der gegebenen Richtung schwächer wirken als vormals. Die somit modificirte Aeusserung der electrochemischen Kraft vermittelt die Mehratomigkeit eines sonst ein- oder zweiatomigen oder überhaupt sonst weniger verbindungsfähigen Elementes.

Wie bei der frei wirkenden eigentlichen Electricität*) können auch hier die Unterschiede der gegen einander wirkenden Kräfte nur relativ sein. Es lässt sich also der Fall voraussehen, dass ein stark positives Atom, welches nur ein einziges Atom von entsprechend kräftig negativer Wirkungsart zu binden vermag, bei Vertheilung der positiven Kraft eine grössere Zahl von beziehungsweise schwächer negativen Atomen bindet, und ebensowenig kann es befremdend erscheinen, dass ein, als entschieden negativ, nur einatomig wirkendes Atom, dem Einflusse mehrerer negativen Atome nachgebend, die Fähigkeit erlangen kann, sogar als beziehungsweise positiv aufzutreten. Kurz, die wechselnde Sättigungscapacität (die verschiedene quantitative Verbindungskraft) ist nur ein besonderer Ausdruck der wechselnden Qualität der Atome.

Das Streben zur Ausgleichung der Gegensätze bestimmt vor Allem den Verlauf der Reactionen. Als äussere Impulse zur Hebung oder Erniedrigung der Sättigungscapacität wirken also in der Mehrzahl von Fällen die Säuren und Basen. Das positive Radical ruft das sauerstoffreiche negative hervor, und umgekehrt.

Um die ausnehmend wichtige chemische Rolle der zweiatomigen Combustoren, die wir Amphide nennen, zu erklären, um die öfters kaum zu übersehende verschiedene Wirkungsart der verschiedenen Angriffspunkte einer allgemeinen Ursache unterordnen zu können, um einen genügenden Grund für die durchgreifende Bedeutung der Radicale auszufinden, um die Fähigkeit der zweiatomigen und überhaupt der paarzahligen Radicale im freien Zu-

*) Vgl. z. B. Hiller (Lehrb. S. 9): „Man nimmt in der Regel zwei verschiedene Electricitäten an; streng genommen kann aber nur von einem electrisch differenten Zustand zweier Körper die Rede sein. Positiv und negativ bedeutet in Bezug auf Electricität, was warm und kalt in Bezug auf Temperatur.“

stande aufzutreten verständlicher zu machen, habe ich eine mehr oder minder entschiedene Polarität der Atome, zunächst der magnetischen vergleichbar, annehmen müssen. Auch habe ich mich genöthigt gefunden, dieselbe Eigenschaft in Anspruch zu nehmen, um die regelmässig nach paaren Zahlen wachsende Sättigungscapacität einigermaassen zu erklären.

344. Es sind allerdings mehrere Chemiker, welche die in Rede stehende Gesetzmässigkeit nicht erkennen. So kann z. B. nach Kolbe's Auffassung des Sättigungsbegriffes ein dreiatomiger Kohlenstoff an und für sich gar nichts Befremdendes bieten. S^2O^5 als fünfatomige Verbindung des Schwefels steht zwar neben S^2O^6 und S^2O^4 noch ganz vereinzelt da, es hindert aber nichts, auch darin eine Grundform für hergeleitete Verbindungen zu erwarten. Die Verdoppelung der Formel zu S^4O^{10} statt S^2O^5 kommt nicht in Frage, so lange die Bibasicität der Säure noch zweifelhaft erscheint. Buff nimmt keinen Anstand, entschieden zweiatomige Metalle zu gleicher Zeit einatomig wirken zu lassen. Kekulé's Theorie der fixen Atomigkeit schliesst ihrerseits dieselbe Ansicht ein, ohne Rücksicht darauf, dass nicht von niederen Verbindungswerthen, sondern von ungesättigten Verbindungen gesprochen wird. So wären z. B. $\overset{I}{C}$ und $\overset{III}{C}$ ebenso berechtigt, wie das zweiatomige $\overset{II}{C}$. Die Sättigung „theilweise" ist keiner Regel unterworfen, und andererseits hat die fragliche Regelmässigkeit mit dem s. g. „Gesetze der paaren Atomzahlen" der früheren Typentheorie wenig gemein. Die typische Ausdrucksweise, nach welcher die höheren Verbindungsformen als Zusammenlagerungen ideeller Wasserstoffmolecule (Typus $1 + 1$) betrachtet werden sollen, würde, hier angewandt, ebensowohl zu einem zweiatomigen Stickstoff ($\overset{II}{N}H^2 = 2 + 2$), wie zu dem dreiatomigen ($\overset{III}{N}H^3 = 3 + 3$) führen. Aber jedenfalls ist die Zahl der bis jetzt zweifellos nachgewiesenen Ausnahmen von der in Rede stehenden Regel sehr gering, und zwar besonders, wenn wir wirklich zu der Annahme berechtigt wären, dass die sonst unbedingt nöthige Auflösung von Berzelius Doppelatomen bei den Elementen der Sauerstoffgruppe nicht zulässig sei. Beim Behaupten der alten Formeln: $FeCl^3$, $CuCl$, $HgCl$, KO,SO^5, KO,MnO^7 oder $\overset{VI}{Fe}Cl^6$, $\overset{II}{Cu}Cl^2$, $\overset{II}{Hg}Cl^2$, $K^2.O^2.\overset{X}{S}O^4$, $K^2.O^2.\overset{XIV}{Mn}O^6$ (statt $\overset{III}{Fe}Cl^3$, $\overset{I}{Cu}Cl$; $\overset{I}{Hg}Cl$; $K.O.\overset{V}{S}O^2$; $K.O.\overset{VII}{Mn}O^3$) würden wir ein ganz normal 4-atomiges, statt 3-atomiges Eisen, ein 2- statt 1-atomiges Kupfer, einen 6- statt 5-atomigen Schwefel, ein 8- statt 7-atomiges Mangan erkennen, und ausser dem schon früher bemerkten Stickoxyde wären kaum einige Ausnahmen von der vorausgesetzten Regel zu erwähnen. Rücksichtlich des Eisens ist die Richtigkeit dieser Auffassung experimental nachgewiesen. Fe^2Cl^3 beweist ebensowenig die Dreiatomigkeit des Eisenmetalles, wie das freie Methyl $C^2H^3(C^2H^6)$ die Dreiatomigkeit des Kohlenstoffs. Der Isomorphismus des übermangan- und überchlorsauren Kalis spricht allerdings für dieselbe Zusammensetzung, also in beiden Fällen für dieselbe Halbirung der Formel, gleichwie diejenige des Schwefelsilbers und des Kupfersulfurets für dieselbe Einatomigkeit der beiden Metalle. Aber

es liesse sich denken, dass die nahe Uebereinstimmung der Silber- und Kupferverbindung, sowie diejenige eines Molecules der Manganverbindung mit zwei Moleculen der entsprechenden Chlorverbindung,

$$\left.\begin{matrix} K.O.O^3\overset{VIII}{Mn} \\ K.O.O^3\overset{VIII}{Mn} \end{matrix}\right\} \text{ und } \begin{matrix} K.O.O^3\overset{VII}{Cl} \\ K.O.O^3\overset{VII}{Cl} \end{matrix}, \quad \left\{\begin{matrix} \overset{II}{Cu} \\ \overset{II}{Cu} \end{matrix}\right. S \text{ und } \begin{matrix} \overset{I}{Ag} \\ \overset{I}{Ag} \end{matrix} S,$$

hinreichenden Anlass geben könnte zur Aehnlichkeit der Krystallform. Die äusserst schwach basischen Eigenschaften des Kupferoxyduls wären bei entschiedener Einatomigkeit des Metalles schwierig zu verstehen. Die abweichende Dampfdichte des Calomels kann man, wie es Wurtz gethan hat (Leçons S. 163), durch Annahme einer s. g. Dissociation erklären. Die Unterschwefelsäure kann zweibasisch sein, obgleich die Fähigkeit, verschiedene Metalle zu binden, sehr wenig markirt hervortritt. Wie man aber diese besonderen Fälle auch auffassen will, stets tritt doch der regelmässige Zuwachs nach paaren Atomzahlen zu entschieden hervor, als dass ich mich nicht hätte genöthigt finden müssen, seine Ursache in der allgemeinen Natur der Elementaratome zu suchen.

Die von mir angenommene Deutung, wie mangelhaft und ungenügend sie auch sein mag, bietet wenigstens den Vortheil, dass sie die Möglichkeit von Ausnahmen nicht ausschliesst, wie auch von meinem Standpunkte aus gar nicht davon die Rede sein kann, hier endlich ein Gesetz von unbeschränkter Gültigkeit aufgefunden zu haben. Als nur relativ geltend, könnte sich die Regel auch dann bewähren, wenn die kleine Zahl von zweifellosen Ausnahmen mit einigen Verbindungen so abweichender Natur, wie z. B. der Uebermangansäure, sich vermehren sollte. Uebrigens braucht kaum bemerkt zu werden, dass sich die ganze Frage über die wechselnde Sättigungscapacität viel einfacher erledigt, wenn man die fragliche Beschränkung derselben gar nicht zugiebt und also auch keine Regelmässigkeit zu erklären braucht. Von einer Vertheilung der Elemente in zwei Hauptgruppen wäre nicht mehr die Rede. Man müsste es im Gegentheil ganz seltsam finden, dass nicht der Wasserstoff (H=1) ebensowohl zwei- wie einatomig, der Sauerstoff (O=16) nicht ebensowohl ein- wie zweiatomig wirke u. s. w.

345. Natürlich ist nichts leichter, als den Atomen jede Art von Polarität abzuläugnen und überhaupt die Annahme einer der Materie innewohnenden, in verschiedener Weise nuancirten electrochemischen Kraft ganz und gar entbehrlich zu machen. Man würde sich darauf beschränken, die Möglichkeit von mehratomigen Verbindungen durch die Annahme der kleinen Atome zu erklären, die Erscheinungen aber, die in irgend einer Weise in das Bereich der qualitativen Beziehungen geführt werden müssen, bis auf Weiteres unerörtert lassen. Man beseitigt die Frage ein für alle Mal auf die einfachste Weise, indem man die qualitativen Verschiedenheiten für bedeutungslos erklärt, in Säuren und Basen „keine getrennten Begriffe“ findet, in den

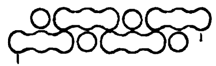
Radicalen Körper „ohne Existenz", in der Verbindung durch Paarung einen künstlich construirten „Begriff, der keinen Begriff hat". Kurz, weil sich hier nicht nach absolut gegebenen Zahlwörtern zählen lässt, d. h., weil die Unterschiede nur relativ sind, werden sie als unwesentlich und keiner Beachtung werth zur Seite geschoben. Nur wird hier und da, wo es sich um die Gesetze der inneren Lagerung der Atome handelt, die Ausdrucksweise der electrochemischen Theorie nothgedrungen in Anwendung gebracht.

346. Rücksichtlich der Annahme einer gewissen Zahl von kleinsten Atomen, deren jedes einem Wasserstoffatome gleichwerthig ist, könnte es allerdings auf einem Gebiete, auf dem man doch höchstens nur zu Muthmaassungen gelangen kann, ganz gleichgültig scheinen, wie man sich die Sache am liebsten vorstellen will. Findet man nicht die von mir vorgezogene Vorstellungsweise einfacher, so enthält sie doch in jedem Falle eine Hypothese weniger.*) Die Atome wirken

*) Bekanntlich erklärt man durch diese Annahme auch die paarweise wachsenden Atomwerthe, indem man den kleinen Atomen die Eigenschaft zuschreibt, unerlässlich ein anderes zu binden. Wenn also ein ganzes Atom ungesättigt erscheint, so binden zwei und zwei dieser kleinen Atome einander. Z. B. das Kohlenoxyd wäre etwa durch das graphische Zeichen



auszudrücken. Die zwei rechts liegenden Kohlenstoffeinheiten wären gelegentlich an einander haften geblieben, man könnte sagen, um die Sache recht handgreiflich zu machen, mittelst Häkchen, womit die Atome in einander greifen. In besserer Uebereinstimmung mit der gewöhnlichen chemischen Anschauungsweise könnte man sich auch z. B. den Kohlenstoff als eine Combination von vier dreiwerthigen Atomeinheiten denken. Der vierwerthige C in CH^4 wäre dann



(also eine geschlossene Kette), der zweiwerthige im Kohlenoxyde



(also bei doppelter Bindung eine offene Kette). (Vgl. z. B. Naquet, Principes de Chimie, S. 47, der doch die ganze Erklärung als zu hypothetisch verwirft.) Aber diese Ausdrucksweise ist an und für sich unzulässig, weil sie einen endlosen „Circulus in demonstrando" einschliesst. Zur Erklärung der Mehratomigkeit nimmt man eine Mehratomigkeit an, die wiederum in derselben Weise erklärt werden muss, die kleinsten Atome müssen in immer kleinere aufgelöst werden. Die gegenseitige Bindung der kleinsten Atome hat mit der sonst gewöhnlichen gar nichts gemein.

als ganze Atome. Es lagern sich an ein elementares Atom seiner quantitativen und qualitativen Natur gemäss eine grössere oder geringere Anzahl von Wasserstoff- oder Sauerstoffatomen und von anderen Elementen, welche gelegentlich deren Plätze einnehmen, die entsprechende Menge. Wie man auch die Sache ansieht, stets lässt sich die sonderbar maassgebende Stellung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs nicht verkennen. Nur um den auffallenden Unterschied zwischen paar- und unpaarzahligen Elementen zu erklären, habe ich Anlass gefunden, bei den Elementen der Sauerstoffgruppe Combinationen von zwei Elementaratomen anzunehmen, oder, mit anderen Worten, eine Paarung ganz derselben Art, wie die sonst gewöhnliche, nur beständiger und in keiner Weise durch die uns zu Gebote stehenden Mittel aufzuheben. Wäre uns dieses Aufheben möglich, so würden wir z. B. zur Kenntniss des einatomigen Sauerstoffs, nicht zur Entdeckung eines neuen Elementes gelangen.

Es scheint mir schon deshalb nicht berechtigt, dass Erlenmeyer die gedachten kleinsten Atome oder s. g. Affinivalente sogar ihrem Gewichte nach in Ziffern ausdrücken will, weil es uns, wie ich bereits früher bemerkte, in den meisten Fällen ganz unmöglich ist zu entscheiden, ob die uns für jetzt bekannte höchste Verbindungsstufe wirklich auch die höchst mögliche ist.

347. Ueber diese letzte Grenze der Verbindungsfähigkeit habe ich bis jetzt eine bestimmte Meinung nicht aussprechen wollen, weil sich die in jedem besonderen Falle anzunehmende Grenze als einfache Thatsache aus der Analyse der Verbindungen ergiebt. Will man aber auch theoretisch eine Ursache der begrenzten Sättigungscapacität haben, so ist sie allerdings mit Anleitung der von mir angenommenen Grundsätze nicht schwierig zu finden. Sie wäre erstens eine rein äusserliche. Nehmen die Atome einen Raum ein, so muss endlich der Fall eintreten, dass die Wirkungssphäre des an andere sich bindenden Atomes vollständig in Anspruch genommen ist. Sie wäre zweitens eine rein chemische. Beruht das Erhöhen oder Erniedrigen der Sättigung auf dem Streben zur Ausgleichung der Gegensätze, so wäre z. B. zur Entstehung einer Säure des achtatomigen Schwefels keine Veranlassung, weil schon das Sulfuryl SO^2 den stärksten positiven Metallen vollständig entgegenwirkt. Liesse sich ein neues Metall entdecken, das in positiver Kraft zum Kalium in demselben Verhältnisse stände, wie z. B. jetzt das Kalium zum

Zinn, so wäre die Entdeckung der Säure SO^4 nicht undenkbar, vorausgesetzt, dass, rein quantitativ, hier dieselbe Möglichkeit zur Achtatomigkeit vorläge, wie z. B. jetzt beim Wismuth zur Fünfatomigkeit.

348. Noch weniger habe ich Anlass gefunden, über die nähere Natur der chemischen Verbindungskraft Muthmaassungen auszusprechen. Weil die chemische Zersetzung uns die wichtigste Quelle bietet zur Erzeugung von Electricität, weil überhaupt die chemischen und electrischen Erscheinungen im nächsten Zusammenhange mit einander stehen, habe ich kein Bedenken tragen können, das von Berzelius gegebene Wort „Electrochemisch" jedem anderen vorzuziehen, und zwar um so weniger, weil dieses Wort schon an und für sich zu erkennen giebt, dass die in den Atomen wirkende Kraft doch etwas anderes ist, als die uns zu Gebote stehende gewöhnliche Electricität. Uebrigens kennen wir von dieser allgemeinen Eigenschaft der Materie gar zu wenig, um uns berechtigt finden zu können, dafür eine Theorie zu construiren. Alles, was meines Wissens uns die chemische Erfahrung darüber kund giebt, ist das Wenige, das uns hier zur Grundlage unserer electrochemischen Auffassung gedient hat, das unverkennbare Gesetz des Gegensatzes. Wir wissen aber, dass die Materie auch solche Eigenschaften besitzt, die sich nicht zu dieser allgemeinen Kathegorie hinführen lassen, dass wir nicht nur verschiedene Abstufungen der electrochemischen Kraft, sondern auch rein individuelle Eigenschaften der Atome annehmen müssen, welche ihrerseits verschiedene Nuancirungen der Verwandtschaftserscheinungen vermitteln, und unerlässlich zu der Ansicht führen müssen, dass die materiellen Atome, die uns in den chemischen Verbindungen der verschiedenen s. g. Grundstoffe entgegentreten, auch an und für sich wesentlich verschieden sind.

Ich sehe gar wohl ein, dass diese Ansicht von einer wesentlichen Verschiedenheit der Materie der jetzt modernen Philosophie der Chemie wenig entspricht. Man scheint es schon als ausgemachte Thatsache anzusehen, dass nur eine einzige Materie existire, dass alles, was Kraft heisst, nichts anderes sei, als eine verschiedene Art von Bewegung desselben Mediums.

Beispiele dieser allgemein verbreiteten Auffassung wären freilich überflüssig. Doch mögen zur näheren Beleuchtung derselben einige Modificationen angeführt werden, bei denen das schwerlösliche, oder vielleicht vielmehr für immer unlösliche Problem der Materie vom rein chemischen Standpunkte in Angriff genommen wird.

So giebt uns z. B. Naquet (1866) einen „Cours de Philosophie chimique", in dem er mit Graham annimmt, dass „toutes les ultimates (d. h. die kleinsten, gedachten Theile der Atome) sont identiques comme substance, mais qu'elles sont animées de mouvements vibratoires qui déterminent la nature du corps qu'elles forment." Czyrnianski, der sämmtliche ältere, chemische Theorieen, wie z. B. die Typentheorie nicht minder als die electrochemische, „welche sie gänzlich zerstört hatte", ungenügend findet, giebt uns dafür „eine neue Theorie, welche auf der rotirenden Bewegung der Atome beruht" und von welcher er „glaubt, dass sie der Chemie einen neuen Aufschwung zu geben verspricht." Von der Ansicht ausgehend, „dass man, wenn man die Theilung der Atome in Gedanken weiter verfolgt, nur auf ein Element kommt", construirt er s. g. „eigentliche Atome oder Uratome", durch deren verschiedene Bewegung sich nun alles erklären soll. „Die Atome sind Kraftkörper und alle unter einander gleich. Die Kraft wirkt nach aussen als Anziehung, nach innen ist die Wirkung eine rotirende Bewegung" u. s. w. („Neue chemische Theorie." Krakau 1863—64.)

Ich muss auf jede nähere Prüfung dieser Theorieen Verzicht leisten, weil sie über das Bereich der einfachen Aufgabe, die ich mir gestellt habe, weit hinausgehen.

349. Ich habe meinerseits weder eine Theorie der Materie, noch eine Theorie der Kräfte, welche die Materie beherrschen, geben wollen. Einige Ergebnisse der alltäglichen chemischen Erfahrung, welche vor 40 Jahren Berzelius zu seiner electrochemischen Theorie führten, in ihrer vollen Bedeutung hervorzuheben, den Nachweis zu liefern, dass unsere vermehrten Kenntnisse der quantitativen Verbindungsgesetze höchstens zum Modificiren dieser Theorie in gewissen Theilen führen müssen, keineswegs aber sie überflüssig machen, mit einem Worte, den durchgreifenden Einfluss der qualitativen Verschiedenheiten, mögen sie auch nicht mehr als relativen Werth haben, zu beweisen, das ist alles, was ich mit meinem Versuche einer möglichst consequenten Darlegung der electrochemischen Verhältnisse beabsichtigt habe.

---

350. Es war anfangs meine Absicht, die Verbindungsverhältnisse der wichtigeren Elemente, wie sie sich meiner allgemeinen Auffassung gemäss gestalten würden, schliesslich in übersichtlicher Darstellung kurz zu erwähnen. Bei der grossen Zahl der in letzter Zeit erschienenen Lehrbücher, welche beim Ordnen des Lehrmaterials die atomistischen Principien zu Grunde legen, muss eine derartige

Auseinandersetzung überflüssig erscheinen, auch verbietet mir die unerwartet grosse Ausdehnung der allgemeinen theoretischen Untersuchungen ein weiteres Vertiefen in Einzelheiten. Ich beschränke mich auf die Mittheilung einer tabellarischen Uebersicht der Grundstoffe mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Sättigungscapacität und der electrochemischen Verhältnisse:

A. Wasserstoffgruppe:

Fluor.	Stickstoff.	Gold.	Wasserstoff.	Silber.	Kalium.
Fl 1	N (1?),3, 5	Au (1), 3	H 1	Ag 1, (3)	Li 1
Chlor.	P „ „			Thallium.	Na 1, (3)
Cl 1,(3),5, 7	As „ „			Tl 1, 3	K 1, (3) (5)
Br „ „	Sb „ „				Rb „
J „ „	Bi „ „				Cs „
Vanadin.	Tantal.				
Vd (1), 3, 5	Ta (3), 5				
	Nb 3, 5				
	Bor.				
	Bo 3				

B. Sauerstoffgruppe:

Sauerstoff.	Kohlenstoff.	Platin.	Quecksilber.	Barium.
O 2	C (2) 4	Os (2), 4, 6, (8)	Hg 2 $(\overset{\text{II}}{\text{R}},\overset{\text{II}}{\text{R}})$	Ca 2
Schwefel.	Kiesel.	Ru „ „	Cu „ „ „	Sr 2, (4)
S 2, 4, 6	Si (2), 4	Jr (2), 4	Blei.	Ba „ „
Se „ „ „	Ti „	Rh „ „	Pb 2, (4)	
Te „ „ „	Zr „	Pt „ „		
Wolfram.	Zinn.	Pd 2, 4		
W (4),6	Sn 2, 4			
Mo(2),4,6,(8)				
Eisen.				
Cr (2), 4, 6				
Mn 2, 4, 6, (8)				
Fe 2, 4, (6)				
Kobalt.				
Co 2, (4)				
Ni „ „				
Zink.				
Zn 2				
Mg „				

Von nicht angeführten Elementen wäre z. B. Aluminium in die Nähe der Eisengruppe zu führen, deren mittlerer Verbindungsstufe es allein entspricht, das Uran gehörte entweder zu den Eisen-

metallen oder bildete ein besonderes Glied in der ersten Hauptabtheilung, das Beryllium wäre dem Aluminium oder den Magnesiummetallen analog u. s. w.

Man sieht leicht, dass bei dieser Vertheilung der Elemente sowohl von Links nach Rechts, wie von Oben nach Unten das electrochemisch Negative zum Positiven übergeht. Will man auf die natürlichen Verwandtschaften Rücksicht nehmen, so muss man parallellaufende Reihen annehmen, deren Glieder eine besonders augenfällige Analogie zeigen, was aber nicht verhindert, dass auch nach anderen Richtungen eine unverkennbare Analogie hervortritt.

So ist z. B. der Kohlenstoff nicht nur dem Kiesel nahe verwandt, sondern zeigt zu gleicher Zeit so entschiedene Analogieen mit dem Schwefel, dass er mit vollem Recht auch mit diesem Elemente zusammenzustellen wäre. Andererseits zeigt er verschiedene Berührungspunkte mit den Platinmetallen und endlich nimmt das Bor in seiner Hauptabtheilung eine genau entsprechende Stellung ein. Zink, Zinn und Blei bilden, jedes für sich, den Uebergang zu dem am stärksten positiven Barium, während andererseits Zink und Eisen, Zinn und Kiesel, Zinn und Niobium, Blei und Quecksilber, Blei und Thallium in nächster Beziehung zu einander stehen. Uebrigens muss eben dieses Umstandes wegen die nähere Vertheilung der Gruppen eine ziemlich beliebige sein.

Die Zahlen neben den Buchstabenzeichen geben die mehr oder minder vorwaltende Sättigungscapacität an. Es lässt sich der nahe Zusammenhang mit den electrochemischen Verhältnissen kaum übersehen. Je entschiedener positiv oder negativ, desto entschiedener ein- oder zweiatomig. Mögen wir das qualitative oder quantitative Verhalten berücksichtigen, wir können nicht umhin, die negativen Combustoren (die Haloide und Amphide) und die kräftig positiven Alkalimetalle (die K- und Ba-gruppen) mit ihren näheren Verwandten von den in der Mitte liegenden mehr oder weniger electrochemisch unbestimmten Elementen zu unterscheiden. Jene treten in der Regel einfach wirkend oder als selbständige Radicale, ein- oder zweiatomig auf, diese wirken meistens mehratomig, indem sie als Grundlage zur Entstehung von zusammengesetzten Radicalen dienen, welche gelegentlich die Rolle der einfach wirkenden übernehmen. Die Zahl der unmittelbar als positive Radicale functionirenden Grundstoffe ist bekanntlich bedeutend grösser als

die der selbständig wirkenden negativen, und zwar um so mehr, weil nicht ausschliesslich $\overset{I}{R}$ und $\overset{II}{R}$, sondern auch bei gewissen Elementen die zweite Verbindungsstufe, einfach als $\overset{III}{R}$, $\overset{IV}{R}$, oder combinirt als $\overset{IV}{R}$, $\overset{VI}{R}$*) unmittelbar als Radicale wirken. Im Gegensatz hierzu giebt es nur äusserst wenige Grundstoffe, welche mit Wasserstoff positive zusammengesetzte Radicale bilden, während die Zahl derjenigen um so grösser ist, welche fähig sind, an Sauerstoff gebunden, als zusammengesetzte Radicale negativer Natur aufzutreten.

Die unter dem Schwefel angeführten Grundstoffe liefern besonders instructive Beispiele der wechselnden Sättigungscapacität. Das Zink lässt sich als entschieden zweiatomig nur mit dem amphogenen Schwefel vergleichen. Der schroff entgegengesetzte electrochemische Charakter, ungefähr wie derjenige des Chlors und Natriums, bietet hinreichenden Grund für die grosse Verschiedenheit der Eigenschaften. Wie jenes entschieden positiv, so wirkt dieser entschieden negativ. Beim Mangan und Chrom, deren zweiatomige Modificationen dem Zink genau entsprechen, lässt sich die Aehnlichkeit mit dem Schwefel viel weiter verfolgen. Wie im sechsatomigen Schwefel der negative Charakter des Elementes schwächer hervortreten muss, so macht sich im sechsatomigen Chrom und Mangan der positive weniger geltend. Der mit ihnen verbundene Sauerstoff bestimmt in erster Linie die electrochemische Natur des Ganzen. Die Chromsäure ist, ohne Rücksicht auf die rein individuellen Verschiedenheiten (in Farbe, Löslichkeit), gerade aus nur eine schwächer wirkende Schwefelsäure. In der mittleren Verbindungsstufe ist die Aehnlichkeit noch nicht so auffallend. MnO^2 nennen wir Superoxyd, SO^2 ist schon eine entschiedene, wenn auch schwache Säure. Andererseits liesse sich z. B. zwischen Kobalt und Wolfram ein Unterschied ganz derselben Art annehmen, wie zwischen den besonderen Modificationen des Mangans ($\overset{II}{Mn}$ und $\overset{VI}{Mn}$). Bei gewissen Elementen tritt die Fähigkeit eines wechselnden Atomwerthes sehr augenfällig hervor, bei andern viel weniger oder ausnahmsweise gar nicht. Wie die rein qualitativen Verschiedenheiten nur relativ sind, so müssen auch die quantitativen, die darauf beruhen, nur

*) Z. B. Sb^2O^3, SnO^2, FeO^3

einen relativen Werth haben. Nur das Gewicht der Atome ist absolut gegeben.

Die so ungemein wichtigen organischen Grundstoffe könnten wir als die vorzüglich radicalbildenden bezeichnen. Der vieratomige Kohlenstoff und der fünfatomige Stickstoff sind typisch mehratomige Elemente, oder, was ziemlich einerlei gilt, von äusserst schwach ausgeprägtem electrochemischen Charakter. Wasserstoff und Sauerstoff sind dagegen als typisch ein- und zweiatomig zu bezeichnen, und zu gleicher Zeit als Träger des Positiven und Negativen in dieser sonderbar abgeschlossenen kleinen Reihe von Grundstoffen, welche, um uns diesen Ausdruck zu erlauben, eine chemische Welt für sich bilden sollen. Jene sind die electrochemisch passiven, diese die electrochemisch activen Radicalbilder, jene, einfach wirkend oder mit mehreren Atomen aneinander gepaart, dienen als Grundlagen zum Aufbauen der Radicale, diese sind die Bausteine, welche dem ganzen Complex seinen allgemeinen Charakter verleihen.

Nehmen wir mit Berzelius die Radicale im beschränkteren Sinne des Wortes, so sind zuerst die entschieden negativen Elemente, der Sauerstoff und das Chlor, oder überhaupt die Amphide und Haloide, aber mit gutem Rechte auch der dreiatomig wirkende Stickstoff als extraradical zu bezeichnen.

Weil bei mehreren der schwächer positiven Radicale der Wasserstoff die Stelle des Haloides vertreten kann, so lassen sich auch die Wasserstoffverbindungen der Radicale als eine besondere Classe aufstellen. Es wären z. B. die gesättigten Kohlenwasserstoffe CH^4, C^6H^6 u. s. w. als $CH^3.H$ und $C^6H^5.H$ geschrieben.

Der Wasserstoff wirkt also in der Regel als selbständiges Radical oder intraradical als electrochemisch actives Glied des Ganzen, viel seltener extraradical.

Das Chlor wirkt dagegen in der Regel extraradical, aber kann doch auch mit wesentlich modificirten Eigenschaften innerhalb des Radicales, besonders wenn es an Kohlenstoff gebunden ist, den Wasserstoff (und den Sauerstoff) substituiren. Mehratomig wirkend gehört es zu der grossen Zahl der electrochemisch passiven Radicalbilder.

Auch den zweiatomigen amphogenen Sauerstoff können wir dieser letzteren Gruppe zurechnen, statt ihn extraradical zu betrachten; OH, OCH^3, OK als einatomige Radicale mit den einfach wirkenden Cl, H, K zusammenzustellen, ist allerdings möglich, aber

lässt sich schwierig als allgemeine Regel durchführen. Es wäre etwa dasselbe, als wollte man den Körper CH^3Cl das eine Mal als $\overset{I}{C}H^3.Cl$, das andere Mal als $\overset{III}{C}Cl.H^3$ betrachten. Wir wissen, dass CH^3 sich vielfach als Radical bewährt, während gar kein Grund vorliegt, CCl als Radical zu betrachten. Ob K.O.H eher als eine Wasserstoffverbindung des Radicales OK oder eine Kaliumverbindung des Radicales OH aufzufassen sei, wird wahrscheinlich immer unentschieden bleiben. Wir bleiben bei der Annahme stehen, dass der Sauerstoff zwei verschiedene Radicale zusammenbindet. Kurz, der Sauerstoff wirkt entweder extraradical als Amphid, oder intraradical als sonderbar kräftiger electrochemisch activer Radicalbilder, oder nach alter Ausdrucksweise als Säurebilder.

Es ist immer noch die Hauptaufgabe der wissenschaftlichen Chemie, das Wesen der Haloid-, Amphid- und Stickstoffverbindungen, der einfachen und zusammengesetzten Radicale RCl, R.O.R, R^3N und den inneren Bau dieser Radicale darzulegen.

Nachträge.

Nachtrag zu Seite 231, § 221.

Wenn es hier (Zeile 15 von oben) heisst, dass der prädisponirende Einfluss der Säuren und Basen beim Kohlenstoff „nie eine Erniedrigung oder Erhöhung der Sättigungscapacität" veranlasst, so ist dieses augenscheinlich nur in Bezug auf den Einfluss der Säuren richtig. Es würde heissen müssen: es wird nie eine Erniedrigung und nur in seltenen Ausnahmefällen eine Erhöhung in Frage kommen. Augenscheinlich ist der Fehler dadurch entstanden, dass ich beim Niederschreiben der in Rede stehenden vorläufigen Bemerkungen über den Kohlenstoff eigentlich nur den Affinitätswechsel des vieratomigen Elementes im Auge hatte (vgl. Z. 11) und deshalb für den Augenblick die seltenen Fälle, wo der zweiatomige Kohlenstoff in eine Säure des vieratomigen übergeht, unerwähnt liess.

Es giebt wohl sonst kaum ein schöneres Beispiel der prädisponirenden Verwandtschaft, als das Ueberführen des Kohlenoxyds in Formylsäure durch Einwirkung einer starken alkalischen Base:

$$K.O.H + \overset{II}{C}O = K.O.\overset{IV}{C}OH.$$

Dieser Fall steht doch ziemlich vereinzelt da und ist sogar der einzige ganz unzweifelhaft festgestellte. In anderen Fällen, die hierher gezählt werden könnten, kommt alles darauf an, wie man die Zusammensetzung der in eine Säure überzuführenden Substanz auffasst. So kann man z. B. die Oxydation der Aldehyde zu derselben Reihe von Erscheinungen rechnen, wenn man nach typischer Ausdrucksweise diese schwierig zu erklärenden Körper lieber dem Wasser-, als dem Wasserstofftypus anreiht. Die Formel $CH^3.\overset{II}{C}.O.H$ statt $CH^3.\overset{IV}{C}O.H$ des gewöhnlichen Aldehydes wäre ganz die alte von Berzelius $C^4H^3.O,HO$ rationeller aufgefasst. Es ist aber für jetzt die Entscheidung unmöglich. Es handelt sich jedenfalls um Körper, deren Gleichgewicht aussergewöhnlich labil oder deren Bindung aus irgend einer Ursache anormal ist. Verschiedene chemische Impulse führen eine verschiedene Lagerung der Atome herbei. Um die Zersetzungserscheinungen zu erklären, passt hier die eine Formel besser, dort eine andere. Es liegt uns wie beim Cyanwasserstoff ein Fall vor, wo man sehr wohl mit Gerhardt zwei (oder mehrere) Formeln für dieselbe Substanz aufstellen kann, und zwar deshalb, weil man nicht weiss, welche die richtigere sein mag.

Zu Seite 289, § 271.

In einer jüngst erschienenen Abhandlung (Svenska Vet. Akad.'s Handlingar Bd. 7. No. 6. Stockholm 1868) beschreibt Cleve einige Derivate des eigenthümlichen Platindiaminsulphates: $Pt^2.4NH^3.O^4.3SO^3.+3HO$, dessen Entstehung und Zersetzungsreactionen ich meiner Auffassung nach auseinanderzusetzen suchte, um daraus über den wahren Begriff der Radicale nähere Aufschlüsse zu gewinnen. Ich stellte mir vor, dass bei Einwirkung von Chlorbarium (S. 289) das combinirte Molecul zerfalle unter Entstehung des Chlorsalzes einer „einsäurig wirkenden Base":

$$\overset{IV}{Pt}\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} O. \\ a.a.O \end{array}\right\} SO^2, \\ a.a.Cl \\ O.H \end{array}$$

dessen O^2SO^2 und OH dem Radicale zugerechnet werden könnten. Doch glaubte ich nicht annehmen zu dürfen, dass bei Einwirkung von Salzsäure der Wasserrest O.H des Radicals erhalten bleibe. Es ergiebt sich nun aus Cleve's Untersuchungen, dass das Salz: $Pt^2.4NH^3.O^2.\dddot{S}^2.Cl.O.\dot{H} + 4aq$ (also obiges Salz) durch Salzsäure aus seiner Lösung unverändert gefällt wird. Es ist also, jedenfalls wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes, Digestion mit starker Salzsäure nöthig, um das mit gutem Rechte dem Radicale anzurechnende O.H hier wegzunehmen und das Chlorsalz des Chlorsulphodiamins zu erhalten. Uebrigens fällt Silbersalz „augenblicklich" Chlorsilber, oxalsaures Ammonium das entsprechende Oxalsäuresalz u. s. w., was alles mit obiger atomistischer Formel gut übereinstimmt. Der Verfasser giebt den sehr passenden Namen Sulphatodiplatinamin (nach meiner Auffassung: Oxysulphatoplatindiamin) „ohne doch damit eine Ansicht über die Constitution der Base ausdrücken zu wollen, weil diese aus den für jetzt vorliegenden Thatsachen nicht erkannt werden kann."

Es wird also unentschieden gelassen, ob das gemeinschaftliche $Pt^2.4NH^3.O^2.\dddot{S}^2.O.\dot{H}$ als Radical betrachtet werden muss, oder, was als wahrscheinlicher bezeichnet wird, ob die Schwefelsäure in irgend einer Weise in ein Salz eingehe, dessen Basis Platinoxydul enthält und deshalb durch Barytsalze nicht gefällt wird, oder endlich, ob das Salz vielleicht Sulphaminsäure enthalte. Allerdings sind die ersteren Ansichten beide richtig. Die Schwefelsäure ist ganz wie in den gewöhnlichen Sulphaten gebunden, aber gehört dennoch wegen ihrer eigenthümlich festen Bindung dem näheren Radicale der Base an. Nur möchten es nicht die Angriffspunkte des Platinoxyduls, sondern vielmehr des Oxydes sein, welche die ungewöhnlich feste Bindung, hier von OSO^2 und OH, wie beim Gros'schen Salze von Cl^2, vermitteln. Andererseits ist das Salz eine vollkommen normale Verbindungsform der Gros'schen Base oder richtiger eine normale Diaminverbindung des vieratomigen Platins. Nur ist durch den Eintritt der zweibasischen Schwefelsäure für ein intraradicales Chloratom auch der eine Ammoniakcomplex unthätig gemacht, oder, wie der Verfasser z. B. aus der Zusammensetzung des Platinchloriddoppelsalzes „folgert", das Salz enthält nur ein „(nach Aus-

sen wirksames) Ammonium". Die Base wirkt entschieden einsäurig. Das erwähnte Platinsalz: $Pt^2.4NH^3.O^2.\dddot{S}^2OHCl + PtCl^2$ oder

$$\begin{array}{l} \overset{IV}{Pt}\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} O \\ a.a.O \end{array}\right\} SO^2 \\ a.a.\widehat{Cl.Cl} \\ O.H \end{array}\right. \\ \overset{IV}{Pt}\left\{\begin{array}{l} O.H \\ a.a.\widehat{Cl.Cl} \\ \left.\begin{array}{l} a.a.O \\ O \end{array}\right\} SO^2 \end{array}\right. \end{array} \quad \overset{IV}{Pt}Cl^2$$

entspricht vollständig dem zuerst entstehenden Salze der gleich dem Platinchlorid zweibasischen Schwefelsäure.

Ich kann nicht umhin, zur weiteren Erläuterung meiner Auffassung noch einige mit den angeführten nahe zusammenhängende Reactionen in grösster Kürze zu erwähnen.

Wird das Bromosulphat der Gros'schen Base, statt mit schwefelsaurem, mit essigsaurem Silberoxyd behandelt, so entsteht ein normales Salz der Gros'schen Base, dessen Schwefelsäure vollständig fällbar ist, von der Formel:

$$Pt^2\left\{\begin{array}{l} O^2.C^4H^3O^3.\dot{H} \\ 2NH^3.2(NH^4O\dddot{S}) + 3aq \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad \overset{IV}{Pt}\left\{\begin{array}{l} O.C^2H^3O \\ \left.\begin{array}{l} a.a.O \\ a.a.O \end{array}\right\} SO^2 \\ O.H. \end{array}\right.$$

Hier liegt augenscheinlich das vollkommene Analogon des im Vorigen erwähnten Sulphatosalzes vor oder das schwefelsaure Salz des zweibasischen Oxyacetoplatindiamins, dessen Essigsäure zum Radicale zu führen wäre.

Ohne Zweifel werden in derselben Weise z. B. salpetersaures und oxalsaures Silberoxyd ein zweisäuriges Oxynitratodiamin und ein einsäuriges Oxyoxalatodiamin liefern; überhaupt werden die einbasischen Säuren zweisäurige, die zweibasischen einsäurige Metallammoniake liefern, soweit nicht die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes das Gelingen der Reaction verhindert.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der freien Sulphatobase, die aus dem schwefelsauren Salze mit Barythydrat dargestellt wurde. Die deutlich alkalische Base giebt bei Einkochen der Lösung schwerlösliche Krystalle eines normalen Sulphates der Gros'schen Base mit fällbarer Schwefelsäure: $Pt^2\left\{\begin{array}{l} O^2\dot{H}^2 \\ 2NH^3.2(NH^4O\dddot{S}). \end{array}\right.$

$$\text{Aus} \quad \overset{IV}{Pt}\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} O \\ a.a.O \end{array}\right\} SO^2 \\ a.a.O.H \\ O.H \end{array}\right. \quad \text{entsteht} \quad \overset{IV}{Pt}\left\{\begin{array}{l} O.H \\ \left.\begin{array}{l} a.a.O \\ a.a.O \end{array}\right\} SO^2 \\ O.H. \end{array}\right.$$

oder das Sulphat des Dioxyplatindiamins, in welchem endlich zwei OH dem Radicale angehören und z. B. nur bei Digestion mit Salzsäure (jedenfalls das eine leichter als das andere) sich vollständig gegen Chlor austauschen lassen. „Der feste Punkt, welchen die Basis gegen die Säure richtet", oder das Streben zur vollkommenen Neutralität, macht sich bei gesteigerter Temperatur zu kräftig geltend. Die Schwefelsäure muss ihren Platz ändern, um gleichzeitig den beiden eigentlichen Trägern der positiven Verbindungskraft

zu begegnen. Die leichte Austauschbarkeit gegen andere Säuren tritt wiederum hervor.

Zu dem im Vorigen oft erwähnten Satze, dass die Angriffspunkte der mehratomigen Elemente verschieden wirken, lassen sich wohl schwierig bessere Belege auffinden, als sie in der in Rede stehenden Abhandlung gegeben sind.

Zu Seite 296, § 275.

Zur weiteren Erläuterung meiner Auffassung der Metallammoniake mögen noch die interessanten Beobachtungen von Th. Anderson „über die Zersetzungsproducte der Platinchloriddoppelsalze der organischen Basen“ (Ann. XCVI, 199) kurz besprochen werden.

Wird die Lösung des Pyridinplatindoppelsalzes 5 bis 6 Tage oder bei Zusatz von etwas Pyridin einige Stunden im Sieden erhalten, so geht das Salz vollständig unter Verlust von HCl in zweifach-salzsaures Platinopyridin über:

$$C^{10}H^5.N,HCl,PtCl^2 = C^{10}H^8PtN,2HCl + HCl.$$

Wird das Sieden vor der vollständigen Umwandlung unterbrochen, so bilden sich goldgelbe Blättchen „von einer sehr sonderbaren Zusammensetzung“:

$$C^{10}H^5.N,HCl,PtCl^2 + C^{10}H^8PtN,2HCl.$$

Wird das Pyridinplatinsalz mit einem Ueberschuss von Pyridin gekocht, so entsteht „salzsaures Platosopyridin“ $C^{10}H^4PtN,HCl$, entsprechend dem salzsauren Platosamin.

Der Verfasser bemerkt schliesslich, dass „die Ansichten, die man jetzt über die Constitution der Basen hat, wohl durch diese Resultate etwas abgeändert werden.“ Es war nämlich bereits nachgewiesen, dass Pyridin und Picolin durch Aufnahme eines Atoms eines Alkoholradicals zu fixen Basen werden, also, der gewöhnlich angenommenen Vorstellungsweise nach, Nitrilbasen sind. „Die Bildung der Platinbasen zeigt jedoch, dass sie noch ersetzbaren Wasserstoff enthalten, so dass entweder die Bildung einer fixen Base bei Aufnahme eines Aequivalents eines Radicals nicht beweist, dass die untersuchten Basen Nitrilbasen sind, oder, dass die angenommene Ansicht über die Constitution der Platinbasen abgeändert werden muss.“

Allerdings ist das letztere der Fall. Es zeigt sich wohl nirgends deutlicher als hier das wesentlich Fehlerhafte in Gerhardt's Auffassung der Metallammoniake als unmittelbarer Derivate des Ammoniaks.

Wenden wir unsere Formulirungsweise an, so erledigen sich die Schwierigkeiten äusserst einfach.

Es bildet sich Platinopyridin:

$$\left.\begin{array}{l}(\overset{\text{III}}{C^5}H^5)H\overset{\text{V}}{N}.\widehat{Cl.}Cl.\\(C^5H^5)H\overset{\text{V}}{N}.\widehat{Cl.}Cl.\end{array}\right\}\overset{\text{IV}}{Pt}Cl^2 - 2HCl = \left.\begin{array}{l}(\overset{\text{III}}{C^5}H^5)Cl\overset{\text{V}}{N}\\(C^5H^5)Cl\overset{\text{V}}{N}\end{array}\right\}\overset{\text{IV}}{Pt}Cl^2$$

oder richtiger:

$$\overset{\text{IV}}{Pt}\begin{array}{l}Cl\\N(\overset{\text{III}}{C^5}H^5).Cl\\N(C^5H^5).Cl\\Cl\end{array} = \text{Platinopyridinchlorid.}$$

Durch andauerndes Einwirken der Siedhitze oder viel leichter bei Zutritt des basischen Pyridins wird HCl fortgenommen. N und Cl müssen ihren Platz tauschen, der Stickstoff paart sich mit dem Platin, während das Radical der Base in keiner Weise verändert wird.

Das sonderbar combinirte Doppelsalz wäre:

$$\overset{IV}{Pt}\begin{cases} \overset{Cl}{N}(C^5H^5).\widehat{Cl.Cl} \\ \underset{Cl}{N}(C^5H^5).\widehat{Cl.Cl} \end{cases} \overset{IV}{Pt}\begin{cases} \widehat{Cl.Cl}(C^5H^5)HN \\ \widehat{Cl.Cl}(C^5H^5)HN \end{cases}$$

Es ist allerdings sehr ungewöhnlich, dass, wie bei diesem Salze, sämmtliche vier an Platin gebundenen Chloratome amphogen wirken. Die Platinsalze sind in der Regel zweibasisch. Dieses Salz entspräche den Doppelsilicaten der vierbasischen Kieselsäure.

Das Platinopyridin wäre endlich:

$$\overset{II}{Pt}\begin{cases} N(C^5H^5).Cl \\ N(C^5H^5).Cl \end{cases}.$$

Natürlich liegt der Unterschied in der Auffassung nicht in dem Wiederherstellen der Atomgewichte. Die Aequivalentformeln:

$$\overset{II}{Pt}Cl.\overset{V}{N}.C^{10}H^5.Cl \text{ und } \overset{I}{Pt}.\overset{V}{N}.C^{10}H^5.Cl$$

würden in der Hauptsache ganz dasselbe aussagen. Das Wesentliche ist die verschiedene Ansicht vom chemischen Wirkungswerthe des Stickstoffs.

Der Vorzug dieses Beispieles zur Beleuchtung der wahren Constitution der Metallammoniakverbindungen liegt augenscheinlich darin, dass hier von der Stickstoffverbindung eines sehr beständigen dreiatomigen Radicales, das sich nicht theilen lässt, die Rede ist, während sonst die Wasserstoffatome des Ammoniaks sich nach Belieben ausser- oder innerhalb des Complexes ordnen lassen. So schreibt man, um die unveränderliche Dreiatomigkeit des Stickstoffs zu bewahren $H^3N + HCl$ statt $H^4N.Cl$. Das Platosaminchlorid ist nur eine andere Variation desselben Themas, nichts hindert auch darin ein chlorwasserstoffsaures Ammoniak zu sehen, worin Pt einfach H substituirt. Man kann ebensogut $H^2PtN+HCl$ wie $PtNH^3.Cl$ schreiben. Wenn es aber sich nicht um R^3N, sondern um $\overset{III}{R}N$ handelt, so giebt es keine Möglichkeit, die Ammoniumformel $Pt\overset{III}{R}N.Cl$ in eine additive Ammoniakformel überzuführen. Entweder muss man noch jetzt,*) wie vor 13 Jahren, derartigen Verbindungen Formeln geben, die mit der zweifellosen Erfahrung aus anderen Gebieten der Wissenschaft im geraden Widerspruch stehen, „ohne eine Erklärung dieser scheinbar anormalen Resultate versuchen zu können" (Anderson l. c. S. 205), oder auch die Typen im Sinne der Typentheorie, oder, wie es jetzt heissen muss, die fixe Atomigkeit über Bord werfen und die Existenz eines fünfatomigen Stickstoffs zugeben.

Gerhardt's Auffassung zeichnete sich durch das Streben aus, für die Verbindungserscheinungen allgemeingültige Gesetze aufzustellen. In dieser Beziehung wenigstens ist die jüngere, besonders von Kekulé vertretene Ty-

*) Vgl. z. B. Limpricht, Lehrb. S. 773.

pentheorie der älteren treu geblieben. Man legt auf die relativen Unterschiede keinen Werth, weil es viel besser klingt, von Regeln ohne Ausnahmen zu reden. So „behält man die veraltete Ansicht von der Dreiatomigkeit des Stickstoffs bei" und zweifelt keinen Augenblick, dass sie „schliesslich den Sieg davon tragen wird über die Modificationen, welche (seit dem ersten Aufstellen der Hypothese der constanten Atomigkeit) vorgeschlagen worden sind." (Zeitschr. f. Chem. VII, 691.)

Uebrigens war Gerhardt's Theorie zunächst eine Theorie der organischen Chemie, und so ist es auch die jüngere Typentheorie. Man leitet aus der Chemie der Kohlenstoffkörper die Gesetze ab und lässt die anorganischen Verbindungen unberücksichtigt, so fern sie nicht ohne Weiteres sich diesen Gesetzen unterordnen lassen.

Dagegen war es für Berzelius ein leitender Grundsatz, den er nie ausser Acht liess, dass die Gesetze der organischen Chemie in denjenigen der anorganischen unerlässlich ihre Stütze finden müssen.

Auch ich glaube, dass der nahe Zusammenhang zwischen den beiden Gebieten der Wissenschaft nie unbeachtet gelassen werden darf, und zweifle nicht, dass im ganzen Bereiche der Chemie sich dieselben Grundgedanken aussprechen, aber doch immer so, dass wir nur insoweit berechtigt sind, aus den Eigenschaften und Verbindungsgesetzen des einen Elementes auf diejenigen eines anderen zu schliessen, als es durch die unmittelbare Erfahrung zulässig und nöthig erscheint.

So lange es sich nur um die organischen Stickstoffverbindungen handelt, lässt sich mit Beihülfe der molecularen Verbindungsart die Dreiatomigkeit des Stickstoffs behaupten. Die Kohlenstoffradicale wirken in jeder Beziehung als wahre Vertreter des Wasserstoffs und binden demgemäss den Stickstoff in ganz derselben Weise wie dieser. Neben den reinen Wasserstoffverbindungen:

○○○ und ○○○○⊖

erhalten wir also die Substitutionsproducte:

R○○, RR○, RRR und RRRR⊖

Man schreibt nun die Ammoniumsalze als moleculare Verbindungen $R^3N + RCl$, und ist mit der Frage fertig.

Aber hieraus folgt keineswegs, dass sich auch andere Elemente wie der Kohlenstoff verhalten. Wenn wir die Analogieschlüsse bei Seite lassen, und nur den Thatsachen den entscheidenden Ausschlag anvertrauen, so gestaltet sich die Frage ganz verschieden.

So viel wir wissen, giebt es überhaupt sehr wenige Elemente, welche den Wasserstoff des Ammoniaks normal vertreten. Allerdings kennen wir vom Kalium die Verbindungen KH^2N und K^3N, aber sie zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser äusserst leicht. Der Chlorstickstoff NCl^3 ist ein heftig explodirender Körper u. s. w. Nur das Quecksilber ist in dieser Beziehung bemerkenswerth, dieses eigenthümliche Element, das mit gutem Rechte als der Wasserstoff der Sauerstoffgruppe bezeichnet werden könnte, oder, mit

anderen Worten, zwischen Schwefel und Barium ziemlich genau dieselbe Stellung einnimmt, wie der Wasserstoff zwischen Chlor und Kalium.

Quecksilberchlorid und Ammoniak geben also ein wirkliches Substitutionsproduct des Ammoniaks, ganz wie es die Typentheorie fordert, und zwar ein sehr beständiges:

$$\overset{\shortparallel}{Hg}Cl^2 + 2NH^3 = \overset{\shortparallel}{Hg}HN,HCl + H^3N,HCl.$$

Wir kennen sogar ein Doppelsalz des vollständig substituirten Chlorammoniums: $(\overset{\shortparallel}{Hg}{}^2N)^2.Cl^2.\overset{\shortparallel}{Hg}$ u. s. w.

Man vergleiche auch die Leichtigkeit, mit welcher eben das Quecksilber von den organischen Säureamiden aufgenommen wird.

Mit den übrigen Metallen*, welche mit Ammoniak abgeleitete basische Verbindungen bilden, hat es eine ganz andere Bewandtniss. Sie vertreten keinen Wasserstoff im Ammoniak, sondern addiren sich einfach dem Ammoniak, ganz wie beim gewöhnlichen Binden der Säuren. Es übt also nicht der dreiatomige, sondern nur der fünfatomige Stickstoff die chemische Thätigkeit aus. So geben:

$$\overset{\shortparallel}{Cu}Cl^2 + 2NH^3 = \overset{\shortparallel}{Cu}{}^{NH^3.Cl}_{NH^3.Cl} \quad \overset{\shortparallel}{Pt}Cl^2 + 2NH^3 = \overset{\shortparallel}{Pt}{}^{NH^3.Cl}_{NH^3.Cl}$$

Dass gewöhnlich zwei Ammoniakatome sich an einander paaren, können wir hier ausser Acht lassen.

Bei graphischer Bezeichnung wären die Formeln:

2 [Formelbild] + [Formelbild] = [Formelbild] *) + [Formelbild]; [Formelbild] = $\overset{\shortparallel}{Hg}$, und

2 [Formelbild] + [Formelbild] = [Formelbild]; [Formelbild] = $\overset{\shortparallel}{Cu}$ od. $\overset{\shortparallel}{Pt}$.

In diesen durch das zweiatomige Metall zusammengehaltenen Ammoniumcomplexen können nun organische Radicale auf gewöhnliche Weise den Wasserstoff des dreiatomigen Stickstoffs vertreten. Ein solches Beispiel

---

*) Ob diese Formel richtiger ist als die sonst denkbare:

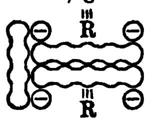


lässt sich ebensowenig experimental entscheiden, wie z. B. die Wahl zwischen den beiden Formeln:

R [Formelbild] und [Formelbild] R [Formelbild]

für das durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodäthyl entstehende Jodäthylamin. Die leichte Zersetzbarkeit in HJ und RH^2N könnte mehr für die letztere sprechen, oder jedenfalls geht die Umlagerung sehr leicht von statten. Ist dagegen das organische Radical zweiatomig, so bleibt die Lagerung kaum zweifelhaft. Das Aethylen bindet auf einmal zwei Atome des fünfatomigen Stickstoffs, gleich dem Platin, so zu sagen am bequemsten an den nach Aussen liegenden Angriffspunkten. Das Aethylendiamin ist, wie Reiset's Basis, eine wahre Ammoniumbase. Die spätere Umsetzung in eine Verbindung des dreiatomigen Stickstoffs lässt sich nur schwierig ausführen.

bietet das oben erwähnte Pyridinsalz, dessen dreiatomiges Radical C^5H^3 sämmtliche Wasserstoffatome vertritt, gemäss der Formel:



Allerdings, auch die Ammoniakbasen lassen sich als additive Verbindungen betrachten, z. B. das Gros'sche Salz als $PtCl^4 + 4NH^3$ (Typus $4H^2$ + Typus $4NH^3$). Es wäre Claus' Formel nach Kekulé's Moleculartheorie aufgefasst. Man wird sich doch wohl bedenken, das Gebiet der molecularen Verbindungsform mit Körpern dieser Art zu bereichern.

Es möchte hieraus vollständiger einleuchten, was ich, neben der Hauptfrage über die Paarungserscheinungen, mit meiner Auseinandersetzung der Metallammoniake beabsichtigt habe.

Zu Seite 354, § 318.

Die Zeitschrift für analytische Chemie, Jahrgang 1868, S. 316, enthält eine Abhandlung von C. D. Braun „zur Kenntniss der s. g. salpetrigsauren Kobaltoxydkaliverbindungen und verwandter Producte", in welcher der Verf. die analytischen Resultate Stromeyer's und Erdmann's einer kritischen Prüfung unterzieht und dem zufolge das Fischer'sche Salz in neuer Weise formulirt. Weil ich mich über die wahrscheinliche Zusammensetzung dieses Salzes ausgesprochen habe, finde ich mich verpflichtet, auch die Ergebnisse dieser neuesten Untersuchung zu berücksichtigen.

Der Verfasser schliesst seine Abhandlung mit folgenden Worten:

„Da nun alle vorliegenden Thatsachen mit der Ansicht, welche ich in meiner Abhandlung zu entwickeln suchte, harmoniren und somit auch das Misstrauen, mit dem man allen den Formeln, welche einem einfachen Verhältnisse nicht entsprechen, begegnet, schwinden muss, so haben die gegebenen Formeln wohl ihre vollkommene Berechtigung für alle die, welche, fussend auf dem Boden von Thatsachen, sich ihre Ansicht über die „Constitution" chemischer Verbindungen bilden. Der Phantasie, welche keine Gränzen kennt, bleibt dabei immerhin noch der grösste Spielraum."

Es ist, was Erdmann noch unentschieden gelassen hatte, durch Braun nachgewiesen, dass das fragliche gelbe Salz nicht Kobaltoxydul, sondern nur Kobaltoxyd enthält, ebenso dass es nicht, wie es noch möglich war, Salpetersäure, sondern nur salpetrige Säure enthält; ferner, dass „zur Bildung des gelben Salzes der Zutritt von Luft, beziehungsweise von Sauerstoff ganz überflüssig ist, indem die Entstehung der Verbindung von solchem nicht abhängt." Die mit grösster Schärfe ausgeführte Analyse führt nun zu der Ansicht, dass die Zusammensetzung der Verbindung in folgender Formel ihren Ausdruck finde:

$$3(Co^2O^3,3NO^3 + 4KO,4NO^3 + 2HO) + 2(Co^2O^3,HO,2NO^3 + KO,NO^3 + 3HO).$$

Den gelben Körper, welcher von Erdmann aus neutraler Lösung erhalten wurde, hat der Verfasser keiner analytischen Prüfung unterworfen, „da aus den bereits vorhandenen Analysen zur Genüge hervorgeht, dass bei

verschiedenen Bereitungen verschiedene Verbindungen entstehen.“ Es wird also nur eine neue Formel berechnet, nach welcher der Körper „ein Gemenge oder Polycombination“ sein soll von vier verschiedenen Kalikobaltoxyddoppelsalzen. Der Kürze wegen beschränke ich mich auf die Wiedergabe der rein empirischen Formel:

$$Co^{62}K^{59}N^{112}H^{20}O^{454}.(\dddot{C}o^{31}\dot{K}^{59}\dddot{N}^{112}\dot{H}^{20}).$$

Auch für Stromeyer's Salz werden nach der Besprechung einiger Reactionserscheinungen nur neue Formeln gegeben. Die Ergebnisse der speciellen Versuche des Verfassers, „die, wie er glaubt, die Natur der räthselhaften Verbindungen aufklären werden,“ sind schon oben kurz angegeben.

Die vom Verfasser in Bezug auf die rein qualitative Natur des Fischer'schen Salzes nachgewiesenen Thatsachen muss ich von meinem Standpunkte aus für besonders wichtig halten. Sie bestätigen durchaus meine Auffassung von dem atomistischen Bau des Körpers bei Zugrundelegung der Formel, welche unter den von Erdmann vorgeschlagenen mir als die wahrscheinlichste erschien. Die Verbindung ist ein salpetrigsaures Doppelsalz von Kali und Kobaltoxyd. Die Zersetzung der salpetrigen Säure vermittelt die Ueberführung des Oxyduls zu Oxyd. Dass sich Stickoxyd bei der Zersetzung des salpetrigsauren Kalis entwickelt, bedurfte kaum einer Bestätigung.

In Bezug auf die quantitative Zusammensetzung kann ich die Meinung des Verfassers nicht theilen, dass „die vorliegenden Thatsachen das Misstrauen gegen Formeln, welche einem einfachen Verhältnisse nicht entsprechen, schwinden lassen müssen.“ Die vorherrschende Einfachheit unserer chemischen Formeln beruht nicht auf dem Gutdünken des Chemikers, sondern findet in der Natur der Elementarstoffe ihre Begründung. Was mit den s. g. „Polycombinationen“ gemeint ist, verstehe ich nicht. Dass die Polycombinationen nicht etwa Gemenge sein sollen, scheint daraus hervorzugehen, dass der Verfasser auch für das Erdmann'sche „Salz aus neutraler Lösung“ eine bestimmte Formel berechnet und zwar, was besonders bemerkenswerth ist, ohne genaue Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch zu erhalten. So differirt das Kali um 0,76 Procent und doch wäre es leicht gewesen, z. B. noch ein Aequ. KO, etwa 0,45 Procent, in die Formel einzuführen. Statt des zweiten Gliedes:

$$2(Co^2O^3,HO,2NO^3 + KO,NO^3 + 3HO)$$

könnten ja ebensowohl die beiden Salze:

$$Co^2O^3,HO,2NO^3 + 2KO,2NO^3 + 3HO \text{ und}$$
$$Co^2O^3,2HO,NO^3 + KO,NO^3 + 2HO$$

angenommen werden.

Ist das vom Verfasser selbst analysirte Fischer'sche Salz eine solche Polycombination, so kann ich auf die gegebene Formel kein besonderes Gewicht legen.

Allerdings fusst diese Formel auf bestimmten analytischen Resultaten, die sehr genau mit einander übereinstimmen, während Erdmann's Analysen eine viel grössere Differenz zeigen, z. B. Kobalt gefunden nach Braun:

13.14, 13.20, (12.72), 13.17, Mittel 13.17; nach Erdmann: 13.14, 12.62, 13.03, 12.58 13.52, 13.31, Mittel 13.04 u. s. w. Aber es darf nicht übersehen werden, dass die Erdmann'schen Zahlen „Mittelzahlen der Analysen von sechs Bereitungen" sind. Dagegen heisst es bei Braun ausdrücklich: „Das gelbe Kobaltsalz, welches zu allen meinen Versuchen diente" u. s. w. (l. c. S. 322.) Man muss hieraus den Schluss ziehen, dass nur Salz von einer einzigen Bereitung untersucht worden ist. Die Analyse Braun's ist eigentlich nur mit einer derjenigen von Erdmann zu vergleichen, wir wählen etwa An. III:

	Braun	Erdmann
Kobaltoxyd . . .	18.48	18.37
Kali	29.70	29.10
Salpetrige Säure .	45.84	46.78

Braun's Analyse beweist also, dass der gelegentlich untersuchte Körper etwas besser der Formel: $\ddot{C}oK^{2\,4/5}\ddot{N}^{5\,2/5}\dot{H}^{2\,4/5}$ als der von Erdmann gegebenen: $\ddot{C}oK^{3}\ddot{N}^{6}\dot{H}^{3}$, entspricht. Dagegen können wir aus Erdmann's gesammten Analysen den Schluss ziehen, dass nach gewöhnlichen Methoden eine ganz reine Verbindung sehr schwierig erhalten wird, während doch die Analysen von sechs verschiedenen Bereitungen hinreichend genau übereinstimmen, um die Existenz eines Körpers von der aus ihrer Mittelzahl berechneten Zusammensetzung fast ausser Zweifel zu stellen.

Ist meine Auffassung der salpetrigsauren Salze überhaupt richtig, so muss daraus folgen, dass unter den gegebenen Umständen nahe verwandte Körper verschiedener Zusammensetzung nicht nur entstehen können, sondern sogar entstehen müssen, weil wir die äusseren Bedingungen ihrer Bildung nicht vollständig in unserer Gewalt haben.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass bei Zugabe einer grösseren Menge von Essigsäure sich mehr oder minder ausschliesslich das Stromeyer'sche Salz bildet, nach der Formel $3(KO,NO^3) + Co^2O^3,2NO^3 + 2HO$, d. h. nach meiner Auffassung:

$$\begin{array}{l} \quad K.O.n.n.O. \\ K^2.O^2.n.n.n.O.\overset{VI}{C}o\begin{array}{l}O.H\\O.H\end{array} + H^2O, \\ K^2.O^2.n.n.n.O. \\ \quad K.O.n.n.O. \end{array}$$

also ein Salz, das sich zu dem wahrscheinlich in weniger saurer Lösung entstehenden Erdmann'schen Salze genau so verhält, wie die s. g. Purpureo- zu den Xanthokobaltiaksalzen. Es sind also die beiden nicht gepaarten O.NO, die sich gegen O.H austauschen lassen.

Die Gegenwart einer wechselnden Menge dieses ebenfalls krystallinischen Salzes erklärt hinreichend die weniger vollständige Uebereinstimmung bei Erdmann's sorgfältigen Analysen (der Wechsel betrifft vorzüglich die salpetrige Säure), besonders doch, wenn man berücksichtigt, dass jedenfalls ein kobaltreicheres Salz (dasjenige aus neutraler Lösung) existirt.

Wenn Braun einfach den Nachweis hat liefern wollen, dass die fraglichen Kobaltsalze nichts als Gemenge sind, so sehe ich eigentlich keinen Grund, auch für das von Erdmann untersuchte Ammoniumsalz (bei dem Rechnung und Versuch ganz gut übereinstimmen) die für das Kalisalz auf-

gestellte neue Formel anzuwenden, weil es ja ganz unbekannt ist, ob die angenommenen Glieder:

$$Co^2O^3,3NO^3 + 4RO,4NO^3 + 3HO \text{ und}$$
$$Co^2O^3,3NO^3 + RO, NO^3 + 2HO$$

für sich wirklich existiren. Es wäre übrigens ein ganz eigenthümlicher Zufall, wenn sie in die Salze der verschiedenen Alkalimetalle in ganz demselben Verhältnisse von 3 : 2 eingehen sollten.

Das gelbe Salz aus neutraler Lösung ist mir von Anfang an zweifelhaft geblieben. Die Hauptfrage ist jedenfalls, ob das Kobalt darin als Oxyd oder Oxydul vorhanden ist. Ich habe nach Erdmann das letztere annehmen müssen. Braun behauptet jetzt das Gegentheil. Dass es jedenfalls kein reines Oxydsalz ist, beweist hinreichend die Analyse, welche z. B. Co^2O^3 25.57 statt 18.33 ergab. Da es in neutraler Lösung entsteht, so könnte es wenigstens zum Theil noch Kobaltoxydul enthalten.

Allerdings ist die Aussage des Verfassers vollkommen berechtigt, dass bei seiner Formulirungsweise „der Phantasie, welche keine Grenzen kennt, immerhin noch der grösste Spielraum bleibt," aber wie ich schon im Vorigen Anlass gefunden habe zu bemerken, finde ich darin nicht den geringsten Vortheil. Je freier die Phantasie spielt, desto leichter wird die Wahrheit fortwährend verhüllt bleiben. Eine Formel, wie z. B. die ohne Bedenken für das Stromeyer'sche Salz anfangs vorgeschlagene:

$$\left\{\begin{matrix} CoO^3,HO,2NO^3 \\ CoO^3,HO,2NO^3 \end{matrix} + CoO^3,2HO,NO^3\right\} + 6\left\{\begin{matrix} CoO \\ KO \\ KO \end{matrix}\; 3NO^3 + HO\right\}$$

fällt allerdings mehr in das Bereich der Phantasie als in dasjenige der Thatsachen. Eine dermaassen beständige Verbindung wie das in Rede stehende Kobaltsalz würde als Basis eine Säure enthalten, die wir mit der Chrom- und Mangansäure zusammenstellen müssen. Man braucht gewiss der Phantasie keine Grenzen zu setzen, wenn es sich um das Construiren solcher Formeln handelt, wie z. B. um die endgültig festgestellte für das Stromeyer'sche Salz, um die früher erwähnte für das Erdmann'sche gelbe Oxydulsalz u. s. w. Man hat nur die gefundene Menge der einzelnen Bestandtheile mit einer beliebig gewählten Zahl, etwa 5, zu multipliciren, die Zahl der Glieder des polycombinirten Körpers zu bestimmen und bei ebenso beliebiger Vertheilung der Bestandtheile Doppelsalze zu bilden, wie z. B.:

$$3(Co^2O^3,NO^3) + 5(KO,NO^3) \text{ u. s. w.},$$

die jeder thatsächlichen Analogie, geschweige denn einer thatsächlich nachgewiesenen Existenz entbehren können. Das Gesetz der Sättigungscapacität wurde früh erkannt, wenn auch spät in seiner vollen Bedeutung verstanden, nie an und für sich künstlich construirt. Wir spüren seinen Einfluss in den Verbindungen der verschiedenen Grundstoffe mit Sauerstoff, in den Verbindungen der Oxyde zu Salzen, in den Verbindungen der Salze zu Doppelsalzen. Bei Braun's Art von chemischem Formelbauen ist man jeder Beschränkung seitens dieses Gesetzes enthoben, aber construirt Formeln, die „auf dem Boden der Thatsachen" nicht fussen.

Ein ganz anderes ist das Verhältniss, wenn man, wo die Ergebnisse der Analysen noch unbefriedigend sind, bis auf Weiteres bei der rein empirischen Auffassung stehen bleibt.

Ich habe nicht unterlassen wollen, auch gegen die Richtung der chemischen Auffassung meinen Protest einzulegen, welche bei der Formulirung der chemischen Verbindungen eigentlich nichts auffallend findet oder, mit anderen Worten, eigentlich gar keine Verbindungsgesetze erkennen will, keine Theorie gut genug findet, um beim Versuche die Erscheinungen zu erklären als Richtschnur zu dienen; eine Auffassung, von welcher diejenige von Berzelius ebenso entfernt war, wie von der schroff entgegengesetzten, welche die Theorie höher schätzt, als die Erfahrung.

Aus dem Studium der gesammten Thatsachen entwickelt sich die wissenschaftliche Theorie mit derselben zwingenden Nothwendigkeit, wie das in einem grösseren Bezirke gesammelte Wasser in das bestimmte Bette des Stromes fliesst. Eine Wissenschaft ohne Theorie ist noch nicht des Namens Wissenschaft werth. Wer die Entbehrlichkeit der Theorie behauptet, der läugnet, dass in jedem Gebiete der Natur eine höhere Vernunft waltet, er sieht in den wechselnden Erscheinungen, die wir zu enträthseln suchen, nichts als Werke des Zufalls. Die Theorie ist unerlässlich, sie kommt der Wahrheit um so näher, je mehr sie sich den Thatsachen unterordnet, je weniger sie der Phantasie Spielraum lässt.

Es möchte zweifelhaft sein, ob ein Chemiker, welcher keinen Grund findet, die wunderbare Einfachheit der chemischen Gesetze zu berücksichtigen, jemals ernstlich versucht hat, sich „eine Ansicht über die „Constitution“ chemischer Verbindungen zu bilden.“

